

А. В. СТЕПАНОВ

СУДЕБНАЯ
ХИМИЯ

МЕДГИЗ • 1951

(XII

П

Проф. **А. В. СТЕПАНОВ**

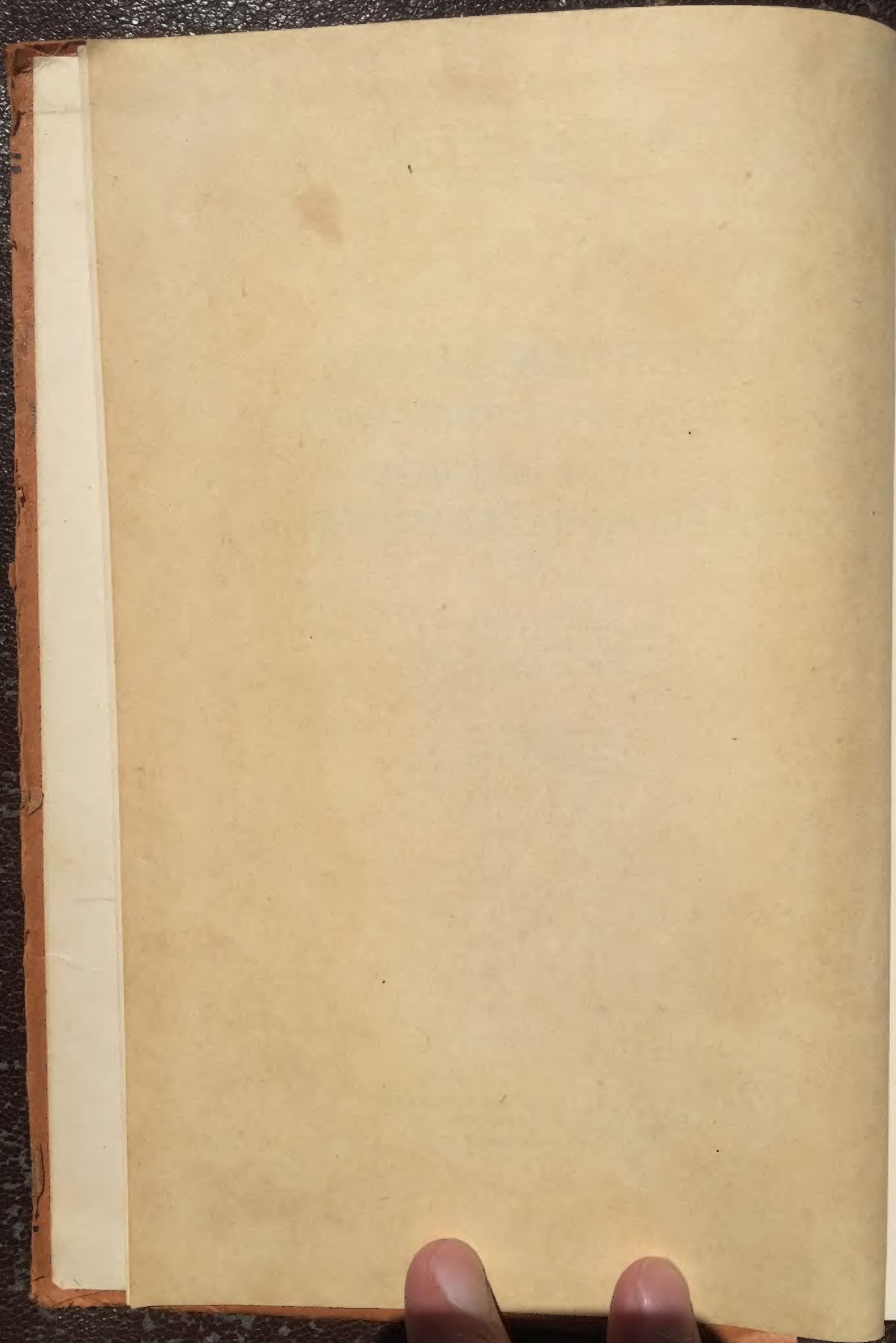
заслуженный деятель науки

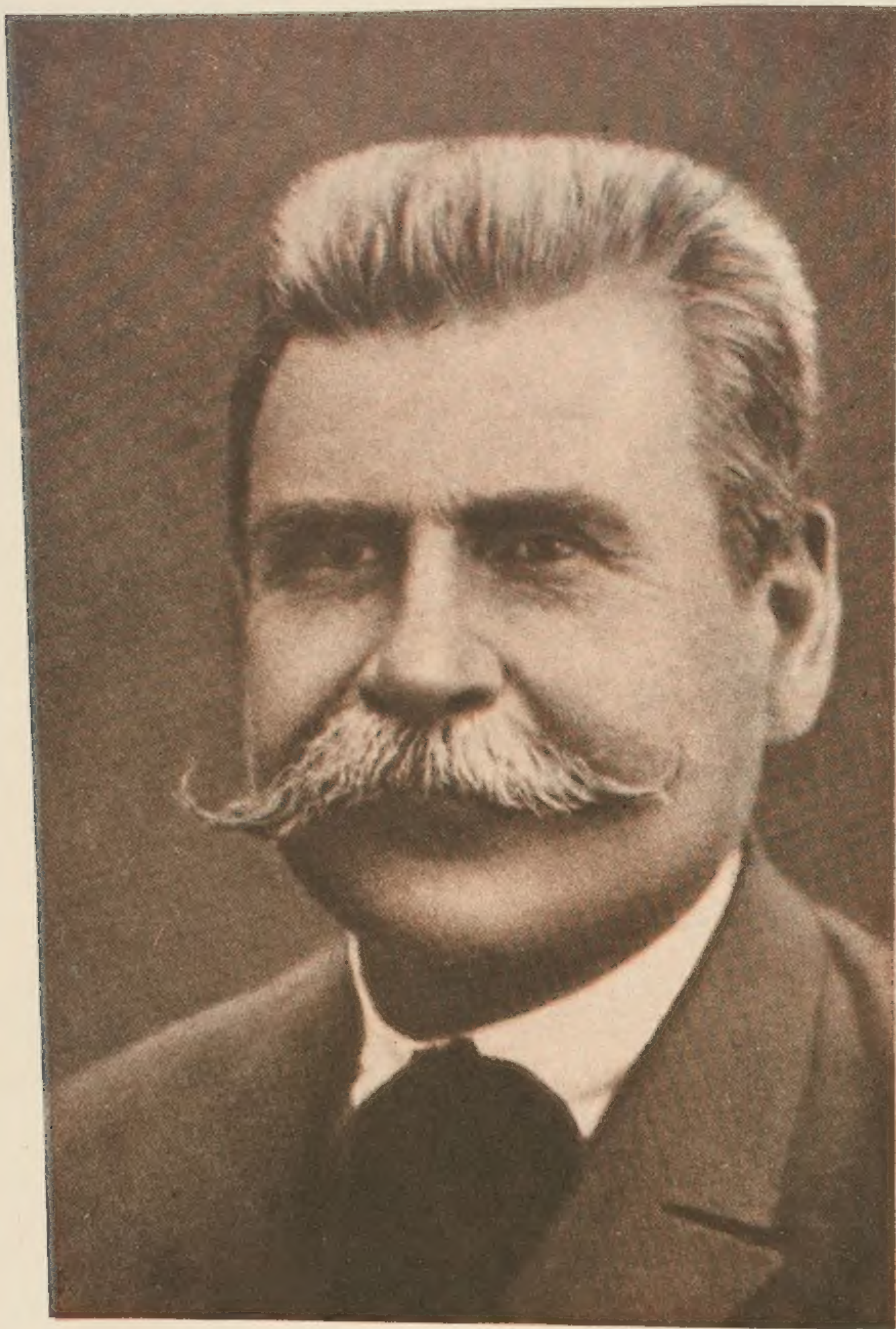
СУДЕБНАЯ ХИМИЯ
(ХИМИКО-ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ)
И ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ПРОФЕССИОНАЛЬНЫХ ЯДОВ

ИЗДАНИЕ ЧЕТВЕРТОЕ,
переработанное и дополненное
проф. М. Д. ШВАЙКОВОЙ

Допущено Министерством
высшего образования СССР
в качестве учебника
для фармацевтических институтов

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
МЕДИЦИНСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МЕДГИЗ—1951—МОСКВА





*Заслуженный деятель науки
профессор*

А. В. СТЕПАНОВ
(1872—1946)

ПР

30 марта
ность поне
заслуженно
профессора

Труд по
проф. А. И.
этому осуш

Выполни
лась едино
книгу возм
щихся фарм
тельно не
гинальные
ных химик

При под
ственного
цины и Мос
заведующих
тутов (Лени
некоторых
тического и
М. А. Ивано
вой, А. А. Б
рецензия на
дарственног
дицины Ми

В новое,
ский очерк

Расшире
казательств
ской и судеб
рены и доп
некоторые
паром добав
регонке см
схема судеб

ПРЕДИСЛОВИЕ К ЧЕТВЕРТОМУ ИЗДАНИЮ

30 марта 1946 г. медицинская и фармацевтическая общественность понесла тяжелую утрату, потеряв крупного специалиста, заслуженного деятеля науки РСФСР доктора биологических наук профессора Александра Васильевича Степанова.

Труд по подготовке настоящего, четвертого, издания книги проф. А. В. Степанова по поручению Медгиза пришлось поэтому осуществить мне.

Выполняя возложенное на меня поручение, я руководствовалась единственным желанием сделать в результате пересмотра книгу возможно более полезной для судебных химиков и учащихся фармацевтических институтов. В то же время было желательно не подвергать ее коренной переработке, сохранить оригинальные положения автора — одного из самых крупных судебных химиков СССР.

При подготовке книги к переизданию был учтен опыт Государственного научно-исследовательского института судебной медицины и Московского фармацевтического института, замечания ряда заведующих кафедрами судебной химии фармацевтических институтов (Ленинград, Львов, Одесса, Молотов, Ташкент, Баку), некоторых профессоров и преподавателей Московского фармацевтического института: проф. П. Л. Сенова, проф. Ф. М. Шемякина, М. А. Ивановой, судебных химиков — А. Ф. Рубцова, А. Н. Крыловой, А. А. Васильевой, С. М. Соколова и А. Д. Хананина, а также рецензия на четвертое издание книги, данная коллективом Государственного научно-исследовательского института судебной медицины Министерства здравоохранения СССР.

В новое, четвертое, издание книги введен краткий исторический очерк развития отечественной судебной химии.

Расширена общая часть, введено понятие — вещественные доказательства; приведены данные об организации судебно-медицинской и судебнохимической экспертизы в СССР. Несколько расширены и дополнены новыми данными предварительные пробы на некоторые ядовитые вещества; к принципу перегонки с водяным паром добавлено положение о возможности образования при перегонке смесей, кипящих при постоянной температуре; дана схема судебнохимического исследования на металлические яды.

Из соображений методического характера перестроено расположение материала в разделе «Перегонка с водяным паром»; введены формулы строения важных в токсикологическом отношении алкалоидов; в некоторых случаях (формальдегид) приведен механизм реакций; в большой степени сокращено количество сносок, затруднявших работу над книгой.

Освещены новые в судебной химии методы (с указанием авторов) открытия и количественного определения метилового спирта (С. Б. Новиков), ускоренного открытия фосфора (А. Г. Зайцева), быстрого удаления остатков азотной и азотистой кислоты (Ф. В. Зайковский), изолирования и открытия тетраэтилсвинца (А. Н. Крылова), поверочных реакций на мышьяк (А. Н. Крылова), количественного определения мышьяка (А. А. Новикова), микроколичественного определения ртути (А. Ф. Рубцов), извлечения ртути иодэфиром (Н. Г. Полежаев), открытия фтористоводородной кислоты (В. Л. Павлов и Т. И. Барабаш) и некоторые другие.

Переработан О. Д. Хализовой раздел, относящийся к открытию различных ядовитых веществ в воздухе. При этом использован материал как химической лаборатории Института гигиены труда и профзаболеваний Академии медицинских наук СССР, так и других лабораторий по промышленно-санитарной химии.

Как и мой покойный учитель, я рассчитываю, что книгой будут пользоваться главным образом лица, имеющие высшее фармацевтическое образование и общую химическую подготовку, а потому в ряде случаев я не останавливалась на пояснениях и детализации уравнений реакций и отдельных подробностях их течения, давая лишь принципы реакций открытия и методов изолирования ядовитых химических веществ.

О всех замечаниях по поводу недостатков и упущений, ускользнувших от нашего внимания, а также пожеланиях к руководству по судебной химии, которые будут приняты нами с благодарностью, просим сообщить по адресу: Москва, Орликов пер., 3, Медгиз.

Проф. М. Д. Швайкова

Бурдунинский Лиззи.

ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
203	19 сверху Фильтрат III, абз. 2	Сплав обрабатывают горячей H_2O , сильно подкисляют H_2SO_4 1:8, освобождают от окислителя, разбавляют водой, насыщают CO_2	Сплав обрабатывают горячей H_2O , насыщают CO_2
275	9 снизу	голубого	фиолетового

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие к четвертому изданию	3
I. ВВЕДЕНИЕ	
Понятие о судебной химии	5
Краткий исторический очерк развития отечественной судебной химии	9
II. ОБЩАЯ ЧАСТЬ	
Объекты судебнохимического исследования. Препроводительные документы	21
Лаборатории по исследованию вещественных доказательств. Химики-эксперты	23
Общие правила по исследованию вещественных доказательств	24
Исследование чистоты реактивов	27
Растворители	29
Кислоты	31
Щелочи	35
Соли	36
Металлический цинк	37
План исследования	38
Токсикологический анализ	38
Предварительные испытания	39
Основные исследования и его подразделение	50
III. СПЕЦИАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	
Перегонка с водяным паром	53
Синильная кислота	57
Хлороформ и гидрат хлорала	64
Хлористый этилен и трихлорэтилен	69
Сероуглерод	73
Формальдегид	75
Метиловый (древесный) спирт	80
Этиловый (виный) спирт	88
Амиловый (изоамиловый) алкоголь	95
Амиловый эфир азотистой кислоты	97
Этиленгликоль	97
Бензол	99
Толуол	104
Нитробензол	107
Анилин	110
Одноатомные фенолы	112
Крезолы	118
Желтый фосфор	118
Фосфористый водород	122
Тетраэтилсвинец	126
Разрушение (окисление) органических веществ	127
Общая подготовка объектов к разрушению	129
Разрушение хлоратом калия и соляной кислотой	130
Разрушение серной кислотой и нитратом аммония	133
Разрушение серной кислотой и пергидролом	135
Разрушение при помощи сплавления с содой и натриевой селитрой	135
Разрушение сжиганием при прокаливании	136
Обработка осадка I после разрушения соляной кислотой с бертолетовой солью (открытие серебра, свинца и бария) и по разрушении серной кислотой с азотнокислым аммонием (открытие свинца и бария).	137

Серебро	138
Свинец	140
Тетраэтилсвинец	147
Барий	153
Обработка сероводородом фильтрата I по разрушении органических веществ (после отфильтрования осадка AgCl , PbSO_4 и BaSO_4)	155
Обработка осадка сернистых соединений II	156
Обработка аммиачно-сернистого извлечения (фильтрат III от осадка II)	157
Мышьяк	158
Сурьма	176
Олово	178
Обработка осадка III сернистых соединений после аммиачно-сернистого извлечения. Открытие ртути, висмута и меди.	180
Ртуть	181
Висмут	190
Медь	191
Обработка фильтрата II от осадка II (фильтрата от осаждения сероводородом в кислом растворе)	194
Открытие цинка, марганца и хрома	195
Цинк	195
Марганец	198
Хром	200
Схема судебнохимического исследования на «металлические» яды	202—203
Извлечение подкисленным алкоголем	205
Вещества, извлекаемые из кислого раствора	209
Органические кислоты	209
Пикриновая и пикраминная кислота	209
Салициловая кислота	213
Бензойная кислота	215
Сахарин	216
Лактоны	218
Кантаридин	218
Сапонин	219
Многоатомные фенолы	220
Гидрохинон	220
Пирогаллол	221
Нитросоединения	221
Динитробензол, динитротолуолы, тринитротолуол (тротил)	221
Гексоген	223
Производные анилина и пара-аминофенола	224
Антифебрин (ацетанилид)	224
Фенацетин (ацетфенетидид)	224
Дульцин, Этиоксифенилмочевина	226
Пара-фенилендиамин	227
Барбитураты	229
Веронал	230
Люминал	234
Эвипан (гексенал)	235
Производные пурина	235
Кофеин	235
Извлечение из щелочного раствора. Открытие алкалоидов	238
Птомаины	239
Очистка остатка хлороформного извлечения из щелочного раствора	240
Коэффициент распределения	241
Реакции и открытия алкалоидов	242
Реакции осаждения алкалоидов	242
Общие реактивы, осаждающие алкалоиды	243
Реакция окрашивания	244
Микрокристаллические реакции открытия алкалоидов	245
Фармакологические исследования	248

Количественное определение	248
Открытие отдельных алкалоидов	250
Первая группа. Алкалоиды семян сабадиллы (вератрин)	251
Вератрин	251
Наркотин	251
Вторая группа. Алкалоиды опия	252
Морфин	252
Производные морфина	255
Кодеин (метил-морфин)	255
Героин	256
Аноморфин	257
Открытие отравления опиумом	258
Третья группа	259
Стрихнин	259
Четвертая группа	262
Бруцин	262
Пятая группа	263
Атропин и гиосциамин	263
Кокаин	266
Аконитин	269
Ипектин	271
Анабазин	272
Хинин	273
Синтетические вещества основного характера	276
Акрихин	276
Дикаин	277
Новокаин	278
Антипирин	278
Пирамидон	279
Извлечение водой. Открытие минеральных кислот, едких щелочей и щелочных солей ядовитых кислот	281
Минеральные кислоты	282
Серная кислота	282
Азотная кислота	284
Соляная кислота	286
Едкие щелочи	288
Аммиак	288
Едкий натр и едкое кали, едкая известь	289
Щелочные соли «ядовитых» кислот	290
Хлорноватокислые соли (хлораты)	292
Азотистокислые соли (нитриты)	297
Фтористые соли (фториды)	301
Кремнефтористые соли. Фторосиликаты	302
Щавелевая кислота и ее соли	303
Борная кислота и ее соли	305
Ядовитые газы	309
Оксись углерода	321
Ацетилен	323
Сернистый ангидрид	326
Сероводород	329
Галогены (хлор, бром, иод)	329
Хлор	335
Хлорамины	336
Бром	337
Иод	337
Акт судебнохимического исследования	

ВВЕДЕНИЕ

ПОНЯТИЕ О СУДЕБНОЙ ХИМИИ

Область судебной химии составляют все те аналитические исследования, которые производятся по поручению судебных следственных органов в процессе предварительного следствия, санитарной охраны и медицинских учреждений по вопросам о причинах смерти и повреждений в случаях предполагаемых отравлений. Судебная химия развилась из химико-токсикологических исследований, возникла в основном из потребностей судебной медицины. Анализы частей трупа, рвотных масс, остатков пищи и напитков, лекарств, косметических средств, предметов домашнего обихода и обстановки, воды, воздуха, земли на присутствие ядовитых и сильнодействующих веществ и в настоящее время занимают главное место в судебной химии.

Понятие «ядовитое» или «сильнодействующее» вещество. Само определение понятия «ядовитое» или «сильнодействующее» вещество лежит вне области химии. Одно и то же химическое вещество (например, соединение мышьяка или ртути, морфина или стрихнина), в зависимости от химического строения, количества, условий применения, состояния организма, может действовать вредно на организм (яд) или полезно (лекарство).

Далее одно и то же вещество может быть ядовитым, сильнодействующим или лекарственным не только в силу своих свойств, но и в силу различных внешних условий, которые могут оказывать существенное влияние на характер и степень действия того или иного химического вещества.

Наконец, многие из веществ, на которые токсикология указывает как на ядовитые вещества, являются составными частями организма, например, следы мышьяка, цинка, меди, иода и пр.

Поэтому ядом в токсикологии называют (условно) такое вещество, которое, будучи введено в организм в малых количествах и действуя при определенных условиях на организм химически или физико-химически, вызывает болезнь или смерть организма.

Работами акад. И. П. Павлова и его школы доказано, что при введении таких химических веществ, как синильная кислота, соединения мышьяка, окись углерода и т. п., кора головного мозга через раздражение периферических окончаний центростремительных нервов реагирует на это вещество еще задолго до установления клиницистом явных доказательств действия яда или отравления тем или иным ядом.

Отравлением, или интоксикацией, в токсикологии называется нарушение функций организма, расстройство здоровья, вызванное действием яда.

Вызывая нарушение функций организма человека или животного, влияя на организм химически или физико-химически, само ядовитое вещество также подвергается различным превращениям или изменениям (окислению, восстановлению, соединению с белковым веществом и т. д.). Поэтому судебный химик в ряде случаев не может и не должен делать заключения о наличии или отсутствии «яда» в том или ином объекте.

Такое заключение могут сделать лишь представители судебной медицины или суда, принимая во внимание не только данные судебнохимического анализа, но и все обстоятельства дела, материалы предварительного следствия, судебномедицинского исследования трупа и пр.

Основные задачи судебной химии. Основной задачей судебнохимического (в смысле химико-токсикологического) анализа в случаях отравлений является изолирование и поиски в доставленных объектах всех тех химических веществ, точнее, остатков и продуктов их превращения, на которые токсикология указывает как на вещества, могущие быть ядами и сильнодействующими веществами. Токсикология указывает, что искать, судебная химия дает возможности и методы это выполнить.

Таким образом, судебная химия в химико-токсикологическом анализе, как и в других своих отделах, является одним из наиболее ответственных практических приложений аналитической химии. Последняя, быть может, более наглядно, чем все другие отделы химии, приучает к научному методу исследования: к постановке опыта в точно определенных условиях, к точному наблюдению происходящих явлений и логически правильным, неизбежным выводам из полученных данных.

Таким образом, всякое судебнохимическое исследование является по существу научным исследованием и отличается от него только меньшей широтой заключения, касающегося лишь отдельного частного случая.

Особенности судебнохимического исследования. Применяя общие начала аналитической химии, судебная химия, особенно в рассматриваемой ее части — «Химико-токсикологическом анализе», имеет и ряд особенностей. Прежде всего объекты ее исследования чрезвычайно разнообразны. Здесь и внутренние органы трупов людей и животных, и пищевые продукты, и лекарственные вещества,

и выделения и отделения людей и т. п. Далее характерной особенностью химико-токсикологического анализа является в большинстве случаев необходимость извлечения (изолирования) из большого количества исследуемого материала ничтожно малых количеств искомого вещества, которое может фигурировать в качестве яда. Последнее часто ведет к применению своеобразных, чрезвычайно чувствительных методов; в связи с этим при ничтожных количествах искомого вещества постоянно имеется опасность введения его (например, мышьяка) с реактивами, посудой и даже одеждой и волосами самого исследователя. Между тем химико-токсикологические исследования столь ответственны, как ни одно из исследований в других областях практической аналитической химии. От правильного решения поставленного химику вопроса часто зависят честь и свобода заподозренных лиц.

Третьей особенностью судебной химии является необходимость почти всегда исследовать не «химически чистые» вещества, но в смеси их с посторонними веществами, так или иначе влияющими на результаты качественных реакций и количественных определений.

Значение количественных определений в судебной химии. Количественное определение найденного вещества является неизбежной задачей химико-токсикологического анализа. Иногда только количественное определение дает возможность судебно-медицинскому эксперту сделать заключение, что открытое вещество — «яд» (в случаях, когда найденное количество его будет превышать максимальную дозу, допустимую без вреда для погибшего лица, принимая во внимание его возраст и другие особенности организма). Это заключение является делом судебно-медицинского эксперта. Не к такому заключению на основании данных количественного определения даже в случаях заведомых отравлений удастся прийти далеко не всегда. Анализом находится лишь часть яда, введенного в организм: вещество распределяется по всему организму (как правило, неравномерно), удаляется из него различными путями: рвотой, мочой, экскрементами и пр., разрушается происходящими в организме процессами, переводится в новые вещества. Например, желтый фосфор окисляется в фосфорную кислоту, составную часть организма. Превращение введенного вещества может происходить и в трупе и также повести к полному уничтожению яда (например, синильной кислоты, метилового спирта, гидрата хлорала и др.) или доведению количества его до величин, лежащих ниже чувствительности применяемых в данное время методов исследования. Применение в судебной химии чрезвычайно чувствительных методов, как, например, спектрального анализа, часто ограничивается распространенностью в природе и жизни следов соединений тех элементов, которые могут быть ядами. Так, мышьяк находится в ничтожных следах почти всюду (этим обуславливается трудность получения реактивов без следов мышьяка). Ртуть в ничтожных следах может быть открыта в трупах людей, имевших амальгамные

пломбы, живших в помещениях, в которых были разбиты термометры, людей, работавших со ртутью.

Наконец, при отравлении такими ядами, как *бактерийные токсины* (отравления рыбой, мясом, в частности, колбасой, пирожным, кремовыми тортами, мороженым и многим другим), мы совершенно не имеем химических методов их открытия, поэтому при отрицательных результатах химико-токсикологического (судебнохимического) анализа нужно говорить в заключении не об *отсутствии* того или другого вещества (яда), а о *непыхожении* его точно описанными в акте исследования методами.

Таким образом, мы видим, что *химико-токсикологический анализ* занимает первое место в судебной химии, являясь наиболее обширным ее разделом.

Судебная химия и пограничные области. Следующий отдел судебной химии представляют санитарные исследования пищевых продуктов, напитков, предметов домашнего обихода и пр. на присутствие вредных для здоровья веществ. Эти исследования являются пограничной областью судебной и санитарной химии.

Вопросы о подлинности пищевых и других продуктов, например, фармацевтических и косметических товаров, являясь предметом судебного разбирательства, могут быть поставлены перед судебным химиком.

Вопросы об идентичности тех или других предметов, которые могут быть решены химическим путем, входят в область судебной химии. Здесь и анализы лекарств, и исследования средств для преступного членовредительства, и исследования состава и тождества чернил и написанного и пр.

Вопросы промышленной гигиены и охраны труда выдвинули для судебной химии новые задачи — открытия вредных веществ при профессиональных отравлениях, и, кажется, нет той части химико-токсикологического анализа, которая не была бы тесно связана с задачами охраны труда.

Кроме того, эти вопросы настойчиво требуют разработки новых методов для открытия и количественного определения вредных веществ и тщательной подготовки работников в этой области.

Настоящее руководство посвящается *открытию ядов*¹, причем особенное внимание обращается на открытие вредных веществ в трупном материале, в пищевых и вкусовых продуктах, предметах

¹ Из руководств по судебной химии на русском языке в течение многих лет были известны устаревшие ныне: Г. Драгендорф, Судебнохимическое открытие ядов, 1875. Ю. Трапп, Наставление для судебнохимического исследования ядов, 1877. С. П. Дворниченко, Практический пособие при судебнохимическом исследовании ядов, 1900. На немецком языке имеются: Gadamer, Lehrbuch der chemischen Toxikologie und Anleitung zur Ausmittelung der Gifte, 2 Aufl., 1924; W. Autenricht, Die Auffindung der Gifte und starkwirkender Arzneistoffe, 1945; G. Baumert, Lehrbuch der gerichtlichen Chemie, 1907.

домашнего обихода и т. д., а также на открытие профессиональных ядов¹.

Вопросы определения фальсификации пищевых и вкусовых продуктов, с которыми приходится иметь дело в судебной химии, рассматриваются в химии пищевых веществ.

Вопросы, связанные с химией чернил и написанного, разбираются в специальных руководствах.

Обширный круг вопросов, возникающих в практической деятельности судебного химика, требует от лица, занимающегося производством судебнохимических анализов, хорошей предварительной подготовки по общей, аналитической, органической, фармацевтической и другим разделам химии, а также знакомства с судебной медициной и рядом фармацевтических дисциплин, например, фармакогнозией.

Этим требованиям у нас в СССР удовлетворяет высшее фармацевтическое образование, что нашло отражение в приказе Министрства здравоохранения СССР № 526 от 20/VI 1949 г. Основными должниками судебной химии были фармацевты. Наиболее крупные из них способствовали зарождению и развитию этой отрасли знаний.

КРАТКИЙ ИСТОРИЧЕСКИЙ ОЧЕРК РАЗВИТИЯ ОТЕЧЕСТВЕННОЙ СУДЕБНОЙ ХИМИИ

Судебная химия вышла из потребностей судебной медицины, а потому и возникновение и развитие судебной химии тесно связаны с возникновением и развитием судебной медицины, особенно с одним из ее отделов — судебной токсикологией. Судебная медицина выдвигает перед судебной химией вопросы, которые последней надлежит решить, а помощь в решении вопросов, возник-

¹ Из существующих руководств следует отметить: А. С. Житкова, Методика определения вредных газов и паров в воздухе, 1939 (2-е издание). М. К. Гроздовский, Анализ воздуха промышленных предприятий, 2-е издание, 1931. Цикл лекций «Промышленная химия» для ЦЗК Наркомтруда и Института охраны труда, 1931. И. И. Комарь, Руководство по определению промышленных ядов в воздухе, 1934 (большая часть книги посвящена общей подготовке химика). В. Г. Гуревич, Определение вредных веществ в воздухе промышленных предприятий, 1937 (собрание инструкций). И. М. Коренман, Органические вещества в воздухе промышленных предприятий, ОПТИ, Ленинград, 1935. И. М. Коренман, Анализ воздуха промышленных предприятий, Госхимиздат, 1948 (вышло 5 выпусков). М. В. Алексеева, Б. Андронов, С. С. Гурец, А. С. Житкова, Определение вредных веществ в воздухе производственных помещений, Госхимиздат, 1949. А. С. Житкова, Экспрессные методы определения вредных газов и паров в воздухе промышленных предприятий, Госхимиздат, 1949. Н. С. Правдин, Методика малой токсикологии промышленных ядов, Медгиз, 1947. Н. С. Правдин, Руководство промышленной токсикологии, Медгиз, 1934. Н. В. Лазарев, Общие основы промышленной токсикологии, Медгиз, 1935, Ленинград. Н. В. Лазарев, И. И. Астраханцев, Химически вредные вещества в промышленности, ч. I — Органические вещества, ч. II — Неорганические вещества, Госхимиздат, 1935.

находящихся при судебнохимическом исследовании, оказывают судебной химии другие химические дисциплины и в первую очередь аналитическая химия. Другие разделы химии (фармацевтической, органической, физической) и гениальные труды корифеев русской химической науки (Д. И. Менделеева, А. М. Бутлерова, Н. И. Зинина, Н. А. Меншуткина, Д. И. Коновалова, Н. С. Курнакова и др.) не могли остаться без влияния на совершенствование и дальнейшее развитие судебной химии, являющейся специализированной частью химии.

В допетровской Руси не было научно поставленной судебнохимической экспертизы. Также не была развита и аналитическая химия.

Первой научной химической лабораторией в России была лаборатория, созданная М. В. Ломоносовым (1748). Работы этой лаборатории явились началом русской химии. Во времена Ломоносова началось развитие и аналитической химии, достижения которой широко используются в судебной химии.

До Петра I в России поэтому имели место лишь единичные медицинские исследования. Эти исследования, носившие, как правило, случайный характер, обычно производились в аптеках. Первые аптекари и «алхимики» в России были иностранцами (например, Аренд Клаузенд, поступивший в великокняжескую аптеку в 1566 г.). Позднее в аптеке стали работать русские аптекари и «алхимики». Одним из первых русских алхимиков был Тихон Анашкин (1669). Аптеки имели единственные в то время лаборатории и сыграли немалую роль как в развитии русских химических промыслов, так и в развитии химии, химической, фармакогнозической и некоторых других видов экспертизы. С XVI века в России существовала хорошо оборудованная лаборатория Аптекарского приказа, занимавшаяся изготовлением лекарственных и пищевых напитков, водок, настоек, наливок, различных лекарственных препаратов, мазей и т. п.

Наука в России возникла и развивалась с давних пор, о чем свидетельствуют памятники письменности и техники.

В начале XVIII века наблюдается резкий рост русской науки, что в значительной степени было связано с именем Петра I. Петр I проявлял большой интерес к науке и, заботясь об усилении и укреплении промышленности, торговли и техники военного дела, предпринимал все возможное, чтобы догнать западные страны.

Среди многих крупных реформ и преобразований Петра I имели большое значение его указы, направленные на поднятие медицинского дела в России. Положительно сказался на развитии интересующих нас судебной медицины и судебной химии изданный в 1716 г. Военный устав. Артикул 154 этого устава предписывал обязательное вскрытие трупов в целях установления причин смерти, в том числе и смерти от отравлений. Поэтому 1716 г. можно считать годом узаконения судебной медицины, а с ней и судебной химии.

Позднее, в 1737 г. было отдано распоряжение о содержании в «знатных городах» лекарей, обязанных производить судебно-медицинские исследования.

В 1797 г. были учреждены врачебные управы и введена должность врачебного инспектора, а при нем состоял «штатный» фармацевт, обязанный производить и открытие ядов. Производство исследований на яды, кроме того, нередко поручалось управляющим аптек и держателям вольных аптек. Должности «штатных» фармацевтов в дореволюционной России обычно занимали видные фармацевты и провизоры с большим стажем. Лабораторий при врачебных управлениях не было, а потому анализы производились штатными фармацевтами бесконтрольно или в частных лабораториях, или в лабораториях других учреждений, которые не были приспособлены для производства судебно-химических, бактериологических, биологических и других исследований.

Получить широкого развития в условиях царской России судебная химия не могла, но исследования на яды явились основой, на которой впоследствии возникла научная судебно-химическая экспертиза.

При производстве исследований на яды накапливался материал, появлялись вопросы, возникала необходимость в обобщении имеющихся фактов и разработке методов изолирования и открытия ядовитых веществ.

В научной постановке вопросов по открытию ядов, созданию основ судебной химии и специальных руководств по судебной химии наибольшее участие принимали: 1) медицинский факультет Московского университета, созданного по инициативе М. В. Ломоносова в 1755 г.; 2) Медико-хирургическая академия, возникшая в 1798 г. на базе петровских медико-хирургических школ; 3) Дерптский (Юрьевский, сейчас Тартуский) университет, основанный в 1802 г.; 4) Харьковский университет, существующий с 1805 г.

В 1808 г. при медицинских факультетах университетов и в Медико-хирургической академии были созданы особые фармацевтические отделения для подготовки фармацевтов и введена фармацевтическая наука в собственном смысле слова.

Из науки «врачебное веществословие» или «материя медика», преподаваемой на медицинских факультетах, выделились, ставшие самостоятельными, фармакология, фармация, рецептура и токсикология. В состав фармации входило и открытие ядов, или судебная химия в современном значении этого слова.

Своей деятельностью в области судебно-химической экспертизы и судебной химии в дореволюционной России особенно известны: А. А. Иовский (Московский университет), А. П. Нелюбин и Ю. К. Трапп (Медико-хирургическая академия), Г. Драгендорф (Дерптский университет) и С. П. Дворниченко (Харьковский университет).

Эти профессора были крупными фармацевтами и создателями руководств по судебной химии.

Александр Алексеевич Иовский — воспитанник медицинского факультета Московского университета. Об А. А. Иовском сохранилось мало сведений, но известно, что с 1826 по 1844 г. он работал в Московском университете и в период 1836—1844 гг. читал на русском языке по руководствам, написанным им самим, общую химию, аналитическую химию, фармацию, фармакологию и токсикологию¹.

Живой, энергичный, широко образованный человек, горячий патриот, он оказал большое влияние на распространение химических знаний своими журналами и руководствами. Как многие передовые ученые, А. А. Иовский стремился связать науку с практикой на пользу России и освободить ее от чужеземного влияния. Эта черта характерна и для других передовых ученых России.

В 1827 г. А. А. Иовский произнес в Московском университете блестящую речь «О важности химических исследований в кругу науки и искусства». Упоминая о влиянии химии на развитие целого ряда наук, в том числе и судебной медицины, Иовский говорит:

«Ежели бы успехи химии распространились везде, чего не должно бы надеяться для благоуспешия целых наций. Химия как наука обширная требует для своих исследований обширной сферы. Какая же сфера может быть обширнее, может быть благоприятнее для ее успехов, как не Россия, богатая всякого рода произведениями природы. Одно, что нужно нам, чтобы еще более возвести в цветущее состояние химические науки в отечестве нашем».

Необычайной верой в русский народ и русскую науку проникнуты далее слова А. А. Иовского:

«Итак, не примеры чуждых наций могут руководствовать нас в поревновании на поприще наук. Слава успехов соотечественников наших удалит от нас и мысль подражания, но подвигнет нас к исследованиям, полезным для благоуспешия общественного; нация в крепости мужественного своего развития не требует образцов чужеземных; ее образцы — в самой себе и сии образцы напечатлены уже печатью бессмертия...».

Как созвучна эта цитата из речи А. А. Иовского, произнесенная более 100 лет назад, с нашим временем со всей ленинско-сталинской эпохой, когда русский народ, освободившись от «чужеземного» и капиталистического влияния, встал во главе прогрессивного человечества и показал самые высокие образцы общественного строя, научных открытий, искусства. Как глубоко прав был А. А. Иовский, говоря: «... ее (нации) образцы — в самой себе и сии образцы напечатлены уже печатью бессмертия».

А. А. Иовский много писал. Его перу принадлежит около 40 работ. Многие из них относятся и к открытию ядов.

¹ Дочь А. А. Иовского и четыре его внуки были видными деятелями революционного движения (Е. Д. Субботина, На революционном пути, М., 1928).

В 1826 г. Повским была написана изданная в 1834 г. книга «Руководство к распознаванию ядов, противоядий и важнейшему определению первых как в организме, так и вне оного посредством химических средств, названных реактивными». Книга Повского представляет попытку оказать помощь химическими сведениями судебно-медицинским экспертам при исследовании последними случаев отравлений. В книге приводится список веществ, встречающихся в то время в качестве ядов. Это были: кислоты, некоторые соли ядовитых кислот (нитраты), щелочи, а также соединения мышьяка, ртути, меди, свинца, висмута и сурьмы.

Далее в книге приводятся признаки отравления и «средства избавления от яда», а также указываются и реактивы для открытия ядов. В соответствии с уровнем развития аналитической химии здесь нет еще и речи об изолировании ядовитых веществ из того или иного материала, все сводится к обычному качественному анализу.

С точки зрения изолирования ядовитых веществ больший интерес представляют «Правила для руководства судебного врача при исследовании отравлений», написанные другим крупным фармацевтом А. П. Нелюбиным и опубликованные им в 1824 г. в Военно-медицинском журнале.

Александр Петрович Нелюбин (1785—1852) был образованнейшим человеком своего времени; в период 1816—1844 гг. он ведал кафедрой фармации в Медико-хирургической академии. По своему образованию он был врач и фармацевт, и вся его деятельность была деятельностью и врача, и химика-аналитика.

Всему миру были известны химические исследования Нелюбиным кавказских минеральных вод. Как химик-аналитик А. П. Нелюбин произвел громадное количество анализов, связанных с отравлениями, и в вышеприведенных «Правилах» обобщил свой богатый опыт.

Позднее, в 1851—1852 гг. Нелюбин издал книгу «Общая и частная судебно-медицинская и полицейская химия с приложением общей токсикологии или науки о ядах и противоядных средствах». В эту книгу он внес много нового, оригинального, ввел результаты своих наблюдений. Книга в течение долгого времени была необходимым руководством для фармацевтов.

К тому времени, когда А. П. Нелюбин издал свое руководство, в России была уже утверждена степень магистра фармации (1845), для получения которой было необходимо, кроме сдачи экзаменов, публично защитить диссертацию. В испытании на степень провизора значилась химия «преимущественно в предметах, находящихся в связи с фармацевтической и судебной химией». При испытании же на степень магистра испытуемый был обязан сделать «два исследования и разложения: химическое и судебнохимическое, сопровождая их удовлетворительными пояснениями».

Еще в «Правилах» для руководства судебно-медицинского эксперта при исследовании отравлений А. П. Нелюбин высказывает мысль, что открытие металлических ядов в трупном материале и пищевых продуктах невозможно без разрушения органических веществ, так как вещества металлического характера дают с «белковатым» веществом прочные соединения, которые не могут открываться простыми качественными реакциями.

«Правила» А. П. Нелюбина в этом отношении имели большие преимущества перед книгой А. А. Иовского (1826) и особенно перед переводной книгой Ремера (1818). А. П. Нелюбин положил начало теоретическому обоснованию некоторых важнейших операций, производящихся при судебно-химическом исследовании. Обосновав необходимость разрушения органических веществ для открытия «металлических» ядов, Нелюбин предложил для разрушения нагревать объект с азотной кислотой. Это было опубликовано в 1824 г., а в 1839 г. французский токсиколог Orfila вновь предложил метод разрушения органических веществ азотной кислотой.

А. П. Нелюбин также много занимался вопросом об открытии мышьяка в трупном материале и пищевых продуктах. Эти работы нашли отражение в его книге «Полицейская и судебная химия».

Кроме упомянутых двух крупных руководств, А. П. Нелюбиным написано еще около 30 трудов, относившихся к области фармацевтической химии и открытию ядов и в свое время имевших огромное значение.

После А. П. Нелюбина в Медико-хирургической академии работал ученик А. Нелюбина и С. Нечаева Юлий Карлович Трапп (1814—1908).

Он был хорошим знатоком фармацевтического дела и внес в него немалый вклад. Работая на кафедре фармации Медико-хирургической академии в течение 21 года (1856—1877), Ю. К. производил судебно-химические анализы для определения отравлений, фальшивых подписей и подлогов документов, исследовал чернильные пятна, обугленные ассигнации и проводил много других исследований. В 1863 г. им была написана книга «Руководство для первых пособий при отравлении и для химического исследования ядов» и в 1877 г. «Наставление к судебно-химическому исследованию». Последнее руководство много лет было единственным руководством для воспитания русских фармацевтов.

Нельзя не отметить Г. Драгендорфа (1836—1898) (Дерптский университет), проработавшего в России 32 года.

Он впервые читал судебную химию как отдельный предмет. Книга Драгендорфа «Судебно-химическое открытие ядов» выдержала четыре издания. Отрицательная роль Драгендорфа сказалась в некоторой задержке русского фармацевтического образования.

Царское правительство слепо преклонялось перед всем заграничным, заискивало перед ним, создавало в России условия для работы иностранцев, уплачивало им за это огромные сред-

ства, но преступно небрежно относилось ко всему русскому и, в частности, к русским ученым. Своим рабским преклонением перед Западом царское правительство глушило творческую мысль и тормозило развитие науки и техники в своей стране. Чем иным, как не раболепным преклонением перед Западом, можно объяснить, например, издание в Санкт-Петербурге в 1862 г. под редакцией Драгендорфа журнала «Pharmaceutische Zeitschrift für Russland». Характерна была реакция передовой русской интеллигенции на выход этого журнала. Еженедельная газета «Медицинский вестник», издававшаяся под редакцией известного врача Я. А. Чистовича (в № 20, стр. 202), по поводу выхода в России немецкого журнала писала: «С 1/V 1862 г. петербургское фармацевтическое общество издает специальный фармацевтический журнал „Pharmaceutische Zeitschrift für Russland“. Появление этого журнала пополняет недостаток органа, в котором так нуждались наши фармацевты и вся русская публика. Но вместе с тем вызывает невольное удивление: немецкий журнал, издаваемый в России, предназначается „für Russland“. Шутка это или насмешка над бедною Russland? Как она воспользуется этим немецким предложением? Как она будет изучать историю своих собственных учреждений и следить за ходом и развитием их по немецкому журналу, издаваемому в России на немецком языке, и какою злою судьбою обязана она отречься дома у себя от родного языка?» и т. д.

Понятно, что издание Pharmaceutische Zeitschrift für Russland было не чем иным, как следствием небрежного отношения, непонимания, недоверия царского правительства ко всему русскому.

И хотя русский народ дал миру сотни имен замечательных людей, крупнейших ученых, обогативших сокровищницу мировых знаний передовыми научными мыслями, блестящие достижения, научные открытия и изобретения выдающихся русских ученых в большинстве случаев не находили себе применения вследствие технической и экономической отсталости царской России.

И. В. Сталин в работе «Об индустриализации страны и о правом уклоне в ВКП(б)»¹, говоря о своеобразной попытке Петра I выско-чить из рамок отсталости, указывает: «...ни один из старых классов, ни феодальная аристократия, ни буржуазия, не мог разрешить задачу ликвидации отсталости нашей страны. Более того, эти классы не только не могли разрешить эту задачу, но они были неспособны даже поставить ее, эту задачу, в сколько-нибудь удовлетворительной форме. Вековую отсталость нашей страны можно ликвидировать лишь на базе успешного социалистического строительства. А ликвидировать ее может только пролетариат, построивший свою диктатуру и держащий в своих руках руководство страной».

Глубочайшие изменения произошли в жизни всей нашей страны после победы Великой Октябрьской социалистической револю-

¹ И. В. Сталин, Сочинения, т. II, стр. 249.

нии. Коренным образом изменилась и наука, и отношение к науке. Небывалые возможности для бурного расцвета советской науки создала победа социализма в нашей стране. Советская наука является передовой наукой потому, что она служит народу, своей родине; она свободна от идеалистических и религиозных пут; познание объективных законов природы и законы общественной жизни она ставит на службу великой цели — строительства коммунизма; она ускоряет движение нашей страны к коммунизму. Строительство коммунизма в нашей стране происходит в условиях, когда реакционные круги США, Англии и других империалистических государств готовят силы для войны против СССР и стран народной демократии, против лагеря мира, демократии, социализма. Научные открытия, достижения буржуазных ученых используются в корыстных целях кучки империалистов, для разжигания новой войны, для угнетения и порабощения миллионов трудящихся.

Советское государство, строя коммунизм, осуществляя организационную, хозяйственную и культурную деятельность, устанавливает с помощью суда социалистическую законность, борется с агентурой империалистических государств, пытающихся с помощью шпионажа, диверсий и других посягательств ослабить мощь СССР. Государство охраняет социалистическую собственность, оно принимает также меры к охране жизни, здоровья и имущества отдельных граждан, оно ведет огромную воспитательную работу, борясь с пережитками капитализма в сознании советских людей. Советская судебная медицина и судебная химия призваны помогать советскому правосудию и социалистической законности как в раскрытии, так и в предупреждении преступлений. В интересах социалистической законности и развития советского правосудия в СССР была создана судебно-медицинская экспертиза, включенная в систему здравоохранения.

С 1917 г. началось создание сети судебно-медицинских лабораторий с судебно-химическими отделениями при них для химической и других видов экспертизы; были организованы лаборатории также при научно-технических отделах Управления Рабоче-Крестьянской милиции, при Народном комиссариате внутренних дел и Народном комиссариате юстиции.

Отдел медицинской экспертизы при Народном комиссариате здравоохранения был организован в 1918 г.; тогда же были учреждены должности судебно-медицинских экспертов и выработано «Положение о правах и обязанностях государственных судебно-медицинских экспертов». Согласно ст. 63 УПК, производство судебно-медицинской экспертизы обязательно: 1) для установления причин смерти, 2) для установления характера телесных повреждений, 3) для определения психического состояния обвиняемого или свидетеля, если у суда или следствия возникают по этому поводу сомнения.

Однако в судебной практике встречается много и других дел, требующих привлечения врачебной или химической экспертизы.

В большом количестве случаев (отравления) при установлении причин смерти, а также и во многих других случаях неизбежна помощь химика-эксперта эксперту-врачу. Этим и объясняется, что в состав судебно-медицинских лабораторий входят и судебно-химические отделения.

В 1924 г. при Наркомздраве РСФСР была учреждена должность главного судебно-медицинского эксперта и введена судебно-медицинская экспертиза также при областных, краевых и губернских отделах здравоохранения.

В 1925 г. циркуляром Наркомздрава № 161 от 2/VIII 1924 г. в Москве были организованы четырехмесячные курсы для подготовки судебных химиков.

16 февраля 1934 г. Наркомздравом РСФСР по соглашению с Наркомюстом было издано новое «Положение о производстве судебно-медицинской экспертизы и о судебно-медицинских лабораториях».

7 декабря 1934 г. утверждены Наркомздравом РСФСР согласованные с прокуратурой РСФСР «Правила судебно-медицинского и судебно-химического исследования вещественных доказательств».

В этих правилах указывается, что «судебно-медицинские эксперты по исследованию вещественных доказательств и судебные химики приравниваются в правах к районным судебно-медицинским экспертам и действуют на основании положения о судебно-медицинской экспертизе 1934 года».

В Москве в 1932 г. на базе центральной судебно-медицинской лаборатории (организованной в 1924 г.) был открыт Государственный научно-исследовательский институт судебной медицины Наркомата здравоохранения СССР с судебно-химическим отделением при нем. Большие заслуги в организации научно-исследовательского института, в развитии научно-исследовательской и научно-практической работы в нем принадлежат профессорам судебной медицины [Н. В. Попову] и В. И. Прозоровскому.

3 июля 1937 г. при Наркомздраве СССР учреждена должность главного судебно-медицинского эксперта для руководства всем судебно-медицинским делом в СССР.

27 марта 1939 г. был издан приказ № 195 Наркомздрава СССР, предлагающий из числа оканчивающих фармацевтические институты выделить 15 человек для специализации по судебной химии, проведя их через подготовку при кафедрах судебной химии и при крупнейших судебно-медицинских лабораториях.

По положению об аспирантуре при высших учебных заведениях и научно-исследовательских институтах при Московском фармацевтическом институте была учреждена аспирантура по судебной химии.

Подготовка судебно-химических экспертов, специалистов по изучению минеральных вод и лечебных грязей, воздуха промыш-

ленных предприятий, химиков-аналитиков и химиков-гидропологов впервые началась во 2-м Московском государственном университете на химико-фармацевтическом факультете с 1919 г. (до 1919 г. при этом же университете было химико-фармацевтическое отделение). В 1920 г. на химико-фармацевтическом факультете была создана самостоятельная кафедра судебной химии. В настоящее время кафедры судебной химии имеются во всех фармацевтических институтах СССР. Создателем и руководителем первой кафедры судебной химии на химико-фармацевтическом факультете 2-го Московского государственного университета с 1920 г. был магистр фармации и магистр химии, доктор биологических наук, профессор Александр Васильевич Степанов (1872—1946). А. В. Степанов относится к московской школе фармацевтов, родоначальником которой являлся воспитанник Московского университета, проф. Н. Э. Лясковский (1816—1871).

Из школы Н. Э. Ляковского вышли А. Д. Булыгинский (1838—1907) и А. П. Сабанеев, создавшие впоследствии свои химические школы. А. В. Степанов, так же как и В. С. Гулевич, относился к школе А. Д. Булыгинского. А. В. Степанов в свою очередь явился создателем своеобразной школы и основоположником советской судебной химии. Деятельность А. В. Степанова протекала главным образом в двух направлениях — органическая химия и судебная химия. В области судебной химии Степанов работал 45 лет (1901—1946). Как профессор судебной химии он создал кадры для работы в области судебной химии (для химико-токсикологических исследований в судебнохимических лабораториях) и в области научно-технической экспертизы (в органах милиции). Уделяя большое внимание вопросам предупреждения отравлений, А. В. Степанов и в педагогическом, и в научном отношении многое сделал и для области промышленно-санитарной химии, получившей мощное развитие только в нашей стране благодаря исключительному вниманию партии, советского правительства и всей советской общественности к вопросам оздоровления условий труда. В настоящее время ученики Степанова работают во всех этих направлениях.

А. В. Степановым написано около 100 работ, из них три учебника (по аналитической, органической и судебной химии), выдержавших много изданий.

В 1929 г. А. В. Степанов для своих учеников написал руководство по судебной химии. Впоследствии руководство оказалось необходимым пособием не только для судебнохимических лабораторий, но для лабораторий научно-технических, санитарно-гигиенических, по охране труда и по исследованию пищевых продуктов.

В 1939 г. вышло второе издание руководства Степанова, утвержденное Наркомздравом СССР в качестве учебника для фармацевтических институтов, а в 1947 г., уже после смерти Александра Васильевича, вышло третье издание книги, допущенное Министерством высшего образования СССР в качестве учебника для медицинских институтов.

Заслуженную известность создали А. В. Степанову его работы по нитрованию, отщеплению органически связанного хлора, разрушению органических веществ серной кислотой с нитратом аммония и многие другие.

Широка была и практическая деятельность Степанова в области судебной и промышленно-санитарной химии. Им и его учениками произведено большое количество всякого рода химико-токсикологических и научно-технических исследований и написано много работ в этих областях. Ряд работ являлся диссертациями. При помощи Степанова и по его советам составлялись правила исследования вещественных доказательств, различные методические письма и указания, производились сложные повторные экспертизы, принимались меры к предупреждению отравлений.

Немалую роль сыграл Степанов и в организации высшего фармацевтического образования в СССР. Он был первым заместителем директора по научной части и первым деканом Московского фармацевтического института Министерства здравоохранения СССР.

Своей практической деятельностью, а также работой по созданию кадров судебнохимических экспертов известен Лев Федорович Ильин (1872—1937), работавший на кафедре фармации Военно-медицинской академии и кафедре судебной химии Ленинградского фармацевтического института.

Л. Ф. Ильин — магистр фармации и химии и доктор медицины — был, как и А. В. Степанов, одним из первых заведующих самостоятельной кафедрой судебной химии, создателем и руководителем Ленинградской судебно-медицинской лаборатории. Л. Ф. Ильиным написан краткий исторический очерк кафедры фармации и фармацевтического отделения Военно-медицинской академии и ряд работ по фармацевтической и судебной химии.

Как правило, почти все крупные фармацевты всегда принимали участие в производстве судебнохимических исследований и разработке методов изолирования или открытия различных ядовитых веществ. Из них нужно упомянуть Н. И. Кромера (1866—1941), воспитанника Дерптского фармацевтического института, основателя химико-фармацевтического института в Перми и автора ряда работ по судебной химии.

Проф. Н. А. Валяшко (Харьков) — доктор химических и фармацевтических наук. Известен своими работами по спектрографии органических соединений. Имеет ряд работ по судебной химии. За советами по судебнохимическим вопросам к Н. А. Валяшко обращаются многие судебные химики, главным образом химики Украины.

Своими работами, а также трудами своих учеников участвует в разработке методов изолирования и открытия ядов профессор фармацевтической химии Я. А. Физалков (Киев).

Много других советских провизоров работают над вопросами судебной химии, санитарно-промышленной химии и смежных с

ними областей. За годы советской власти в этих областях написаны сотни интересных журнальных работ, защищены десятки диссертаций, что является свидетельством роста молодых научных кадров.

Основную массу судебнохимических экспертов в настоящее время составляют провизоры, получившие образование в фармацевтических институтах. Исключительные условия и внимание, созданные для развития науки в СССР после победы социалистического строя, бурно развивающаяся промышленность, возрастающие потребности судебной медицины и права делают все более и более необходимым поднятие судебнохимической экспертизы и судебной химии на более высокую ступень, привлечение всех методов и данных, которыми располагает современная химия для успешного разрешения вопросов, встающих перед судебными органами. Для этого в нашей стране имеются широчайшие возможности, такие возможности, каких еще никогда не видела ни одна страна.

ОБЪЕКТЫ СУДЕБНОХИМИЧЕСКОЙ ВЕЩЕСТВЕННОЙ ПРЕПРОВОДИТЕЛЬНОСТИ

По Уголовно-процессуальному кодексу СССР объектами доказательств являются предметы и вещества, имеющие значение для установления обстоятельств совершенного преступления или которые были орудиями совершения преступления, а также все иные предметы и вещества, имеющие значение для установления обстоятельств преступления.

Вещественные доказательства являются предметами, имеющими значение для установления обстоятельств совершенного преступления, и являются объектами судебного следствия.

Значение вещественных доказательств заключается в том, что они являются объектами судебного следствия и являются объектами судебного следствия.

Значение вещественных доказательств заключается в том, что они являются объектами судебного следствия и являются объектами судебного следствия.

Значение вещественных доказательств заключается в том, что они являются объектами судебного следствия и являются объектами судебного следствия.

Значение вещественных доказательств заключается в том, что они являются объектами судебного следствия и являются объектами судебного следствия.

Значение вещественных доказательств заключается в том, что они являются объектами судебного следствия и являются объектами судебного следствия.

Значение вещественных доказательств заключается в том, что они являются объектами судебного следствия и являются объектами судебного следствия.

ОБЩАЯ ЧАСТЬ

ОБЪЕКТЫ СУДЕБНОХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ (ВЕЩЕСТВЕННЫЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВА). ПРЕПРОВОДИТЕЛЬНЫЕ ДОКУМЕНТЫ

По Уголовно-процессуальному кодексу РСФСР ¹ вещественными доказательствами «являются предметы, которые служили орудиями совершения преступления, сохранили на себе следы преступления или которые были объектами преступных действий обвиняемого, а также все иные предметы и документы, которые могут служить средствами к обнаружению преступления и открытию виновных».

Вещественные доказательства имеют исключительное процессуальное значение, являются «немыми свидетелями», умеющими в определенных условиях говорить и обличать сильнее многих «говорящих» свидетелей ².

Значение вещественных доказательств особенно возросло со времени возникновения и развития особой науки судебного права — уголовной техники, или криминалистики, которая в своем современном виде опирается на достижения химии, физики, медицины и других естественных и технических наук.

Судебная химия своими специальными методами и сведениями также способна оказывать и оказывает во многих случаях помощь органам суда и следствия и в первую очередь судебно-медицинским экспертам при установлении причин смерти (отравления) и в других случаях.

Велико значение судебной химии и в профилактике отравлений.

В качестве вещественных доказательств или объектов исследований в судебнохимических лабораториях встречаются самые разнообразные предметы: внутренние органы трупов людей и животных, волосы, ногти, грязь из-под ногтей, одежда, посуда, пищевые продукты и фураж, воздух, земля, остатки лекарственных веществ и многие другие.

Всякое судебнохимическое исследование производится только по письменному предложению или предписанию (препроводитель-

¹ Статья 66 Уголовно-процессуального кодекса РСФСР.

² А. Я. Вышинский, Теория вещественных доказательств в судебном праве, 1947.

ное отношение при постановлении о производстве экспертизы). При личной передаче эксперту объектов исследования его представителем необходимо затребовать письменное предложение, в котором должна быть точно указана цель исследования: будет ли то исследование на яды, на загрязнение какого-либо вещества посторонними примесями и т. п. Предложение не должно ограничиваться общими фразами: «произвести исследование», «произвести анализ». Если при исследовании внутренних органов трупа это понятно, то этого далеко нельзя сказать при других исследованиях: отсутствие в препроводительном отношении точных указаний может часто вести к недоразумениям, поэтому такие указания необходимо затребовать.

Из ряда многочисленных случаев можно привести следующий. Химик, получив загрязненную воду с предложением «произвести анализ», добросовестно произвел полный анализ на присутствие ядов, анализ на загрязнение воды. Впоследствии же выяснилось, что судебного следователя интересовал вопрос, нет ли в воде следов крови, не вымыл ли убийца топор в кадке с дождевой водой.

По получении объекта судебный химик должен проверить целостность объекта, укупорки, надписей.

Если печати, укупорка и сами объекты повреждены, их не следует принимать от посланного. При получении таких объектов по почте о повреждениях должен быть составлен особый акт за двумя-тремя подписями и отправлен лицу, приславшему объекты.

Полученные объекты точно описываются в «Журнале исследований», причем обращается внимание на печати, надписи, характер укупорки, тары, веса вместе с тарой и пр.

Задачи и направление исследования выясняются не только из препроводительного отношения, но также из обычно прилагаемых к нему «предварительных сведений» или обстоятельств дела, копии акта судебно-медицинского исследования трупа и других документов. Ознакомление с такими документами чрезвычайно важно для судебного химика: часто приходится расширять круг сильнодействующих веществ и ядов, на которые обычно производится исследование¹, исходя из рассмотрения дела, или, наоборот, спустя год и более, при эксгумации трупа из могилы делается беспцельным исследование на некоторые органические яды, например, синильную кислоту, гидрат хлорала и пр. Понятно, эти сведения не должны и не могут создавать предвзятого мнения, если химик научно подходит к поставленной ему задаче. Понятно также, что в заключении «акта исследования» химик не должен делать каких-либо выводов из этих сведений, кроме полученных им самим на основании данных исследования.

¹ См. В. И. Прозоровский и Э. Я. Ошерович, Правила судебно-медицинского и судебнохимического исследования вещественных доказательств. Сборник официальных и справочных материалов по судебно-медицинской экспертизе, 1947, стр. 90—92.

Показания
в суде
В случае
исследования
требовать
судебному
данным из
квалификации), чтобы

ЛАБОРАТОР
ДОК

Судебномеди
шественных до
вых и областны
судебномедици
медицинского
изводятся псс
дебнохимическ

В админист
тории, как и
в ведении орга
краевых и гор
ческое руковод
вляется Мини
дебномедици
затем главны
министерств а
вых, старши

«Положен
предусмотрен
казательств:
ские лаборат
институт суд
исследовател
здравоохран
исследования
дебномедици
руководит п
лаборатории
войт сложн
тем или иным

Пособи
Медич, 1950
В. И.
вспомогател

Предварительные сведения дают химику-эксперту только руководящую нить, часто намечают частности в направлении исследования.

В случае неприсылки предварительных сведений, излагающих обстоятельства дела, протокола судебно-медицинского исследования трупа и др. химику-эксперту предоставляется право затребовать означенные сведения.

Судебному химику необходимо быть знакомым с элементарными данными из соответствующей части судебной медицины (токсикологии), чтобы понимать, уметь читать протоколы вскрытия¹.

ЛАБОРАТОРИИ ПО ИССЛЕДОВАНИЮ ВЕЩЕСТВЕННЫХ ДОКАЗАТЕЛЬСТВ. ХИМИКИ-ЭКСПЕРТЫ

Судебно-медицинские и судебно-химические исследования вещественных доказательств производятся в республиканских, краевых и областных судебно-медицинских лабораториях. Как правило, судебно-медицинские лаборатории включают отделение судебно-медицинского исследования вещественных доказательств, где производятся исследования крови, волос и других объектов, и судебно-химическое отделение.

В административном отношении судебно-медицинские лаборатории, как и судебно-медицинская экспертиза вообще, находятся в ведении органов здравоохранения (республиканских, областных, краевых и городских отделов здравоохранения). Научно-практическое руководство всей судебно-медицинской экспертизой осуществляется Министерством здравоохранения СССР через главного судебно-медицинского эксперта Министерства здравоохранения СССР, затем главных судебно-медицинских экспертов республиканских министерств здравоохранения, областных, республиканских, краевых, старших городских судебно-медицинских экспертов.

«Положением о производстве судебно-медицинской экспертизы»² предусмотрено две инстанции по исследованию вещественных доказательств: 1) областные, краевые, межкраевые и республиканские лаборатории и 2) Государственный научно-исследовательский институт судебной медицины (в Москве). Государственный научно-исследовательский институт судебной медицины Министерства здравоохранения СССР является не только высшей инстанцией по исследованию вещественных доказательств, но через главного судебно-медицинского эксперта Министерства здравоохранения СССР руководит научно-практической работой всех судебно-медицинских лабораторий. Этот же научно-исследовательский институт производит сложные первичные исследования (экспертизы), которые по тем или иным причинам не могут быть выполнены на местах, а так-

¹ Пособием может служить: Н. В. Попов, Учебник судебной медицины, Медгиз, 1950.

² В. И. Прозоровский и Э. Я. Ошерович, Сборник официальных и справочных материалов, 1946, стр. 9—20.

же и повторные экспертизы. В состав Научно-исследовательского института судебной медицины входят отделения: судебнохимическое, отделение по судебномедицинскому исследованию вещественных доказательств, гистологическое и др.

Химико-криминалистические (научно-технические) исследования (исследования чернил и написанного, бумаги, чернильных и карандашных штрихов, клеящих веществ, остатков после сгорания пороха и т. д.) производятся в Научно-исследовательском институте криминалистики Главного управления милиции, а также в научно-технических отделах управлений милиции. Лаборатории по химическому исследованию вещественных доказательств имеются также и в системе Министерства юстиции. Исследование воздуха промышленных предприятий производится в лабораториях и институтах соответствующих ведомств.

Производство судебнохимических исследований вещественных доказательств поручается лицам, имеющим высшее фармацевтическое образование и получившим, кроме того, специальную подготовку по судебной химии.

Опыт советской судебномедицинской практики показал, что лучшей организационной формой экспертизы вообще является должностная экспертиза (кроме нее существует свободная и присяжная экспертиза), когда экспертами являются лица, избравшие эту деятельность в качестве своей основной специальности. Должностные эксперты (и химики, и врачи и др.) опираются на богатый научно обобщенный опыт производства экспертиз, научно-техническую базу и научно разработанную методику производства судебных экспертиз.

Судебнохимические эксперты или судебные химики в своих правах приравнены к судебномедицинским экспертам.

ОБЩИЕ ПРАВИЛА ПРИ СУДЕБНОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Из сущности судебнохимических исследований, из важности и свойств объектов исследования вытекают некоторые общие принципы (правила) исследования.

1. У химика-эксперта должна быть полная уверенность в том, что исследуемый объект — тот, который значится в препроводительной бумаге, и что он не испытал превращений по пути в лабораторию, кроме естественных процессов, происходящих в объекте. Для этого необходима точная сверка надписей и обозначений на укупорке объектов с указаниями на таковые в препроводительном отношении, акте судебномедицинского исследования трупа и т. д., убеждение, что объекты опечатаны той печатью, какая указана в документах, что как печати, так и вся укупорка объектов не имеют следов повреждений.

2. На химике-эксперте лежит охрана объектов исследования с момента их получения.

а) Прежде всего от преступных посягательств со стороны лиц, заинтересованных в подмене объектов, в добавлении к ним какого-либо вещества и т. д.

Случаи, когда заинтересованные лица делали попытки выкрасть объекты исследования или замесить их другими, наблюдались неоднократно.

Это влечет за собой необходимость держать объекты исследования не только в запечатанном, но и в опечатанном печатью химика помещении. Самые работы должны производиться в помещении, запираемом и опечатываемом экспертом по его уходе.

Во избежание смешений было бы желательно одновременно не производить *одним* лицом более *одного* исследования. Ввиду трудной выполнимости последнего в специальных судебно-химических лабораториях при большом числе исследований все-таки необходимо не группировать *рядом* различные анализы. На всех колбах, чашках, пробирках и пр. с отдельными стадиями исследования во избежание возможных смешений должны делаться хотя бы жирным карандашом соответствующие надписи, ставиться номера анализов.

б) Далее объекты должны охраняться от введения в них искомым веществ с реактивами (см. ниже отдел «Испытание чистоты реактивов»), посудой, платьем самого исследователя и пр.

в) При вскрытии упаковок необходимо соблюдать осторожность, чтобы в объект не попали части печати, часто содержащей ртуть или свинец. Эксперт никогда не должен полагаться на персонал лаборатории в отношении мытья посуды, приборов, холодильников и пр.; он должен сам убедиться в их чистоте.

3. Исследование должно быть начато как можно быстрее, особенно на вещества, быстро разлагающиеся, например, синильную кислоту, чтобы предупредить их разложение. В журнале исследования должно быть отмечено время поступления анализа и время начала работ.

4. Содержимое каждой укупорки взвешивается, в журнале исследования описываются его свойства и делаются предварительные испытания (см. соответствующий отдел). Характерные части содержимого кристаллы, семена, различные остатки растений и др., в случае надобности отбирают до измельчения и исследуют отдельно.

5. Прежде чем приступить к дальнейшей работе по рассмотрению присланных документов, исходя из предварительных испытаний и наблюдений объекта, составляется точный и подробный *план исследования*.

6. Затем твердое содержимое укупорки, если нужно, измельчают, смешивают и для исследования берут *среднюю пробу*.

7. Для анализа всегда берут лишь часть материала, например, одну треть его, другая часть должна оставаться а) для собственной проверки, б) для отсылки органу власти, приславшему объекты (или на хранение для дальнейшей проверки в случае надобности в

другой инстанции). Это является доказательством и гарантией правильности работы эксперта: всякий другой эксперт при проверке, следуя точно описанному в акте исследования, неизбежно должен при правильной работе прийти к тем же результатам, что и первый эксперт (понятно, при отсутствии изменения яда и пр. при хранении). Оставшаяся часть объекта должна быть опечатана экспертом.

8. Весь процесс судебнохимического исследования вещественных доказательств должен выполняться одним лицом (химиком-экспертом — судебным химиком), которому поручено данное исследование и на которого возложена ответственность за его производство.

9. Все судебнохимические исследования должны вестись как количественные исследования, в каковые они могут быть превращены в каждой стадии работы. Для всех испытаний объекты должны браться по весу. Полученные дестилляты, фильтраты и пр. должны быть измерены, чтобы затем также в определенном количестве применяться для реакций.

10. Должна соблюдаться особая бережливость в расходовании объектов. Поэтому нужно точно рассчитать все количества для намеченных по плану исследования испытаний и вести полный учет расходуемого материала.

11. При выборе реакций должны применяться лишь те из них, которые могут служить ясным доказательством наличия той или другой составной части. Кроме того, всегда, где это возможно, необходимо производство нескольких различных реакций, чтобы совпадение их результатов исключало возможность ошибки. Желателен выбор таких реакций, продукты которых могли бы сохраняться и быть представлены суду как вещественное доказательство.

12. В журнале исследования должна вестись подробная точная запись всего сделанного и полученных результатов. Эксперт не имеет права держать что-либо из сделанного лишь в своей памяти и должен в случае надобности, по требованию суда, при каких-либо сомнениях, представить не только акт исследования, написанный по веденному экспертом журналу, но и самый журнал со всеми черновыми записями, цифрами и пр.

13. В судебнохимическом анализе к материалу исследования всегда должны применяться лишь те методы и реакции, с которыми эксперт ранее познакомился, овладел ими, знает все условия их воспроизводства, может учесть все ошибки, могущие возникнуть при их применении, ибо на судебнохимических исследованиях нельзя учиться, а нужно лишь применять к ним изученное.

Поэтому, прежде чем применять новый способ, новую реакцию или ее видоизменения, эксперт путем упражнения на соответствующем, взятом им самим материале должен всецело овладеть данным способом производства реакций и пр., чтобы прилагать к судебнохимическому материалу уже готовые навыки.

14. Несмотря на необходимость не задерживать представления результатов исследования, все-таки не следует спешить с заключением: необходимо взвесить и разобрать все полученные данные, произвести в случае надобности проверку исследования, чтобы быть совершенно уверенным в полученных результатах. Неосмотрительная поспешность может повести к чрезвычайно тяжелым, часто неустранимым последствиям.

15. Остатки объектов (см. п. 7) хранятся запечатанными и по окончании исследования возвращаются приславшему их органу власти или по его предложению хранятся экспертом (это часто бывает с частями внутренних органов трупов в специальных судебно-химических лабораториях) до определения их судьбы постановлением следователя, приговором или определением суда¹.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЧИСТОТЫ РЕАКТИВОВ

Первой стадией всякого судебно-химического исследования является определение чистоты реактивов, растворителей, посуды и приборов, т. е. всего того, что применяется в анализе.

Обыкновенные реактивы содержат многие вещества, на которые токсикология указывает как на яды (например, мышьяк, свинец, цинк и др.) и которые составляют предмет испытания в том или ином случае. Из стеклянной посуды кислоты и особенно щелочи часто извлекают мышьяк². Дистиллированная вода имеет приглушенную слабокислую реакцию вследствие растворения кислотных паров из лабораторного воздуха, а при кипячении в обыкновенной стеклянной посуде (колбах, пробирках и пр.) часто извлекает из нее щелочи, давая на лакмус щелочную реакцию.

Эксперт сам должен убедиться в чистоте употребляемых им реактивов. В судебно-химическом анализе все указания: «химически чистый», «pro Analyse» и даже для судебно-химических целей, имеют лишь значение предварительных, ориентировочных сведений.

Логическая предпосылка исследования: реактив не должен содержать того, что мы ищем с его помощью. Практически это почти невыполнимо и является условным. Все реактивы не являются «абсолютно» чистыми телами, и при самом судебно-химическом анализе можно говорить лишь о нахождении той или другой примеси, во-первых, при применении того или иного способа открытия и, во-вторых, в известном количестве данного реактива. Например, в 1 мл соляной кислоты пробой Беттendorфа (пасыщенный раствор двухлористого олова в возможно концентрированной

¹ См. приказ по Министерству здравоохранения СССР № 774 от 13/IX 1950 г. и приложение к нему № 2, пп. 1 и 2.

² Для получения бесцветного стекла к желтоватому сплаву стекла, содержащему окись железа, часто прибавляют восстановитель — мышьяковистый ангидрид, переводящий соли окиси железа в менее окрашенные соли закиси.

соляной кислоте) не находят мышьяка и кислоту обозначают как не содержащую мышьяка, вполне применимую, например, в качестве лекарства. Оказывается, реактивом Беттендорфа можно открыть еще 0,03 мг мышьяка (As_2O_3) в 1 мл; ниже этого количества он уже не открывается. При судебнохимических исследованиях для разрушения органических веществ берется нередко до 300 мл HCl. В этом количестве указанной пробой можно было бы открыть 10 мг мышьяка. Количества ниже этого уже не открывались бы. Между тем токсикологическое значение имеют количества мышьяка, много меньшие, чем 10 мг в исследуемой порции объекта. Так как мышьяк концентрируется при дальнейших манипуляциях и в судебнохимическом анализе применяется более чувствительный способ чем реактив Беттендорфа (способ Марша), то мы легко откроем то, что сами ввели с кислотой.

Из сказанного вытекает, что исследования реактивов должны производиться теми же способами, при тех же условиях и в тех же максимальных количествах, какие будут применяться при самом судебнохимическом исследовании.

Чтобы облегчить работу, соединив в одно исследование испытание нескольких реактивов, и не пропустить всех факторов, могущих привести к загрязнению, испытать чистоту посуды и приборов, производится так называемый слепой опыт: проделывается весь цикл исследования с количествами реактивов, максимально употребляемыми при подлинном судебнохимическом исследовании, только без добавления исследуемого материала. Постановка слепого опыта должна быть точным воспроизведением всего хода исследования.

Такой опыт делается обязательно при каждом анализе, что отмечается в акте исследования, если эти анализы не являются постоянными для данной лаборатории. В судебнохимических лабораториях испытание реактивов делается при получении новой партии их и повторяется через 2—3 месяца, чтобы убедиться, что не произошло извлечения химических веществ из стекла посуды, в которой они находились.

Чтобы не затрачивать большого количества дорогих, для других целей вполне «чистых» реактивов, перед постановкой слепого опыта делают испытания со значительно меньшими количествами реактива например, до 20 мл при кислотах вместо 300 мл при слепом опыте.

Если реактивы выдерживают предварительные пробы, они в дальнейшем применяются для слепого опыта.

При рассмотрении списка наиболее употребительных судебнохимических реактивов мы отметим главные примеси, имеющие судебнохимическое значение.

Метод их исследования в виде постановки слепого опыта даст нам все последующее изложение судебной химии, здесь же мы ограничимся специальными методами испытания для некоторых из них, а также изложением предварительных исследований, служащих,

как выше сказано, в неизбежной стадии. Все реактивы (длин).

Вода. Дистиллированная вода содержит нередко дильника и котла при бурной перегонке слабокислую реакцию лабораторного.

Для «специальной» воды выпаривают воронкой от пыли, тыми пробками, них насыщают жидкости в обоих укажут на наличие породом, под действием и снова с

Жидкость в фат ион обычной подкисленного кислородного со

Если при анализе ждут, закрытый известью.

Если выпаривают дистиллированную воду, она

Часто исследуемых» в (ра). В этих случаях перегонке, при подкислив ее исключены в частях, сопри воды от пыли

Этиловый спирт держать сле перегонного имеет значение ядовитые перегоняется

И. И.

как выше сказано, введением к постановке слепого опыта — первой и неизбежной стадии в судебнохимическом анализе.

Все реактивы можно разделить на следующие группы растворители, кислоты, щелочи, соли и, наконец, свободные металлы (цинк).

РАСТВОРИТЕЛИ

Вода. Дистиллированная вода по способу своего получения содержит нередко следы свинца, олова, меди (из материала холодильника и котла), хлоридов и сульфатов (переносимых с паром при бурной перегонке), всегда — уголекислоту, а иногда имеет и слабокислую реакцию вследствие растворения кислотных паров лабораторного воздуха или щелочную — от паров аммиака.

Для «специального» испытания на вышеуказанные металлы 2 л воды выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане, защищая воронкой от пыли, до 20 мл, помещают ее в два цилиндра с притертыми пробками, слабо подкисляют соляной кислотой и в одном из них насыщают сероводородом. Спустя сутки сравнивают окраску жидкости в обоих цилиндрах. Потемнение или окрашенная муть укажут на наличие примеси. Далее жидкость, насыщенную сероводородом, подщелачивают аммиаком, снова насыщают сероводородом и снова сравнивают.

Жидкость в другом цилиндре испытывают на ион хлора и сульфат ион обычными реактивами (раствором нитрата серебра, подкисленного азотной кислотой, и раствором хлорида бария, подкисленного соляной кислотой).

Если при анализе мешает уголекислота, воду кипятят и охлаждают, закрыв колбу пробкой с трубкой, наполненной натронной известью.

Если вышеприведенные реакции указывают на загрязнение дистиллированной воды, а также и при кислой или щелочной реакции воды, она не годна для судебнохимического анализа.

Часто исследованию мешают следы содержащихся в воде «окисляющихся» веществ (например, при определении свободного хлора). В этих случаях дистиллированную воду подвергают вторичной перегонке, прибавив к ней избыток марганцовокислого калия и подкислив серной кислотой¹. В перегонном приборе должны быть исключены резиновые пробы и каучуковые трубки во всех частях, соприкасающихся с водой. Должна быть полная защита воды от пыли и загрязнений лабораторного воздуха.

Этиловый алкоголь. Продажный этиловый алкоголь может содержать следы металлов (медь и пр.), переходящих в него из перегонного аппарата. Для токсикологического анализа это не имеет значения, так как спирт не применяется при анализе на ядовитые металлы. Для других исследований спирт медленно перегоняется из колбы со стеклянным холодильником и тем

¹ И. И. Воскресенский, Техника лабораторных работ, 1947, стр. 32—36.

очищается. Спирт обыкновенно содержит следы уксусного альдегида: дает окрашивание с фуксинсернистой кислотой¹. Для очистки от альдегида в случае надобности к спирту прибавляют едкого натра; при стоянии альдегид осмоляется, а спирт затем перегоняется.

Для исследования спирта на наличие дубильных веществ его смешивают с небольшим количеством раствора аммиака — спирт при этом не должен приобретать окраски, если он свободен от дубильных и экстрактивных веществ.

Для получения безводного алкоголя продажный 95—96° спирт смешивают с 25—50% негашеной извести. Известь берется в кусочках, полученных толчением *большого* куска, очищенного от наружного слоя, и испытывается на способность к образованию гидрата смачиванием водой, причем должно наблюдаться через некоторое время разогревание.

Спирт с известью кипятят (колба погружена в кипящую водяную баню) в течение 2 часов с восходящим холодильником, снабженным хлоркальциевой трубкой; оставляют на сутки, снова кипятят, оставляют и на следующий день перегоняют (приемник с хлоркальциевой трубкой).

Благодаря извести (щелочи) спирт освобождается от альдегида.

При этом надо иметь в виду, что со многими образцами спирта эта очистка совершенно не удается, что имеет место при получении спирта брожением свекловичной патоки. В этих случаях она не удается даже при кипячении с едким натром и окисью серебра.

Амиловый алкоголь. Амиловый алкоголь вследствие постоянного загрязнения следами органических оснований, высокой точки кипения, неудобства в обращении (пары раздражают дыхательные пути) и отсутствия каких-либо преимуществ перед другими, не смешивающимися с водой растворителями, не следует употреблять в судебной химии вопреки старым традициям.

Этиловый эфир. Продажный эфир всегда содержит некоторое количество перекиси эфира, образующейся при окислении эфира кислородом воздуха:



Чистый эфир, не содержащий перекиси, при стоянии опять окисляется. Неоднократно наблюдалось, что при отгонке эфирной вытяжки на слабо нагретой водяной бане по отгонке большей части эфира и повышении концентрации перекиси происходят сильные взрывы. Поэтому эфир лучше всего испарять при комнатной температуре, а для быстрого удаления и при больших количествах — в вакууме.

Перекись из эфира следует удалять промыванием в делительной воронке небольшими объемами сначала разведенной едкой ще-

¹ Растворяют 25 мг фуксина в 100 мл H₂O и насыщают сернистым ангидридом до обесцвечивания.

лочи, затем — воды до нейтральной реакции водного слоя. Эфир далее сушат хлоридом кальция, затем, в случае надобности в полной осушке, — металлическим патрнем и перегоняют над последним. Для многих целей в токсикологическом анализе можно применять промытый, еще влажный эфир.

При взбалтывании эфира с 10% раствором свежеприготовленного иодида калия эфир не должен окрашиваться от выделившегося иода (перекись эфира).

Хлороформ. Для судебнохимических целей не требуется особой чистоты хлороформа; применяется хлороформ, указанный в Фармакопее.

КИСЛОТЫ

Серная кислота. Из кислот на первом месте по значению для судебнохимического анализа и по возможности загрязнения стоит серная кислота. В качестве загрязнений в ней наиболее часто встречаются: мышьяк, свинец, азотистая и азотная кислоты.

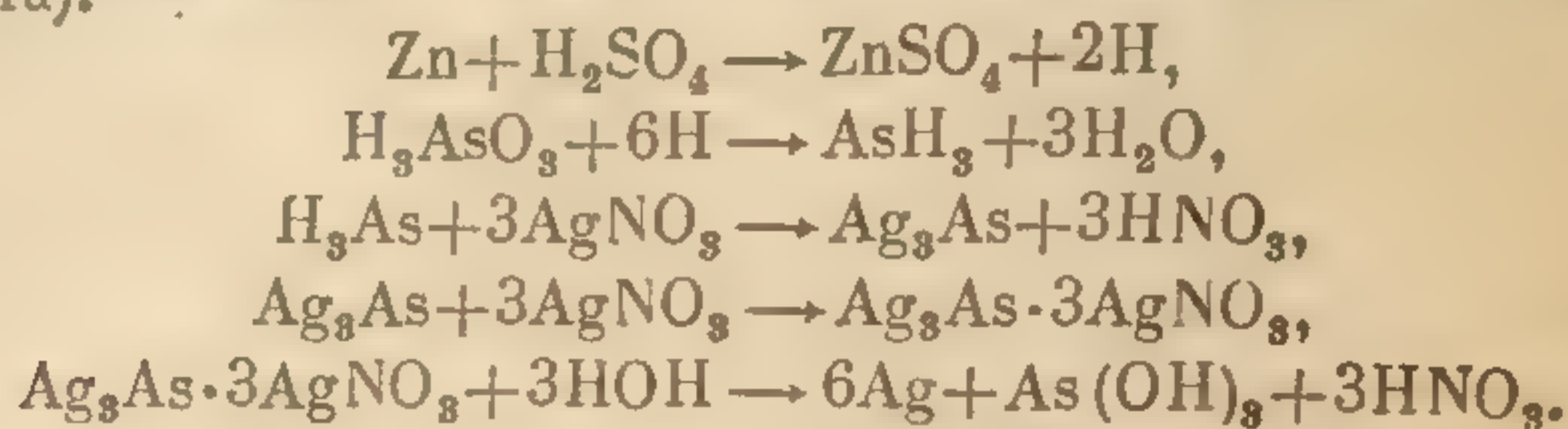
Очистка серной кислоты в лабораторных условиях — трудно выполнимая задача. Поэтому необходимо приобретать серную кислоту, не содержащую мышьяка. Кислота, полученная по контактному методу, часто отвечает судебнохимическим требованиям. Как сказано выше, основное исследование серной кислоты является повторением токсикологического анализа для открытия мышьяка (см. открытие мышьяка). Для предварительного испытания 20 мл разведенной кислоты (1 объем серной кислоты удельного веса 1,84 на 8 объемов воды) помещают в пробирку вместе с кусочком «судебнохимически чистого» цинка (2—4 г). Чистый цинк трудно взаимодействует с серной кислотой, поэтому его предварительно погружают в 0,05% раствор медного купороса (CuSO_4). Почерневший цинк промывают водой, высушивают и сохраняют. В отверстие пробирки вставляют пробку из ваты, смоченной ацетатом свинца и высушенной (ацетат свинца предохраняет от изменения в цвете бромортутных бумажек, что может случиться при бурно текущей реакции: $\text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S}$). Отверстие пробирки плотно закрывают фильтровальной бумажкой, смоченной раствором хлорной ртути (или бромной ртути), и через 1—2 часа при полном ходе реакции (действия цинка на кислоту) наблюдают, не произошло ли побурения или пожелтения бумажки (реакция Зангер-Блека). При отсутствии изменений в цвете бумажки приступают к судебнохимическому исследованию (см. открытие мышьяка).

Побурение или пожелтение хлорно- или бромортутной бумажки связано с образованием комплексных соединений:

- а) $\text{HgCl}_2 + \text{AsH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{AsHgCl} + \text{HCl}$,
- б) $2\text{HgCl}_2 + \text{AsH}_3 \rightarrow \text{HAs}(\text{HgCl})_2 + 2\text{HCl}$,
- в) $3\text{HgCl}_2 + \text{AsH}_3 \rightarrow \text{As}(\text{HgCl})_3 + 3\text{HCl}$.

Иногда вместо реакции с хлорной или бромной ртутью (реакция Зангер-Блека) применяется в качестве предварительной пробы с

отрицательным значением реакция с нитратом серебра (реакция Гутцента):



Присутствие селена вызывает появление на цинке *красного осадка* — аморфного селена. Для открытия селена пользуются реакцией с 5% раствором тиомочевины или гидрата гидразина. При наличии селена в аппарате Марша не происходит образования зеркала мышьяка (И. Шиндельмейзер).

При содержании свинца серная кислота, смешанная с тройным объемом винного спирта, дает осадок или муть (наблюдается после суточного стояния), а при насыщении сероводородом сильно разведенной водой кислоты — потемнение или осадок.

На азотистую и азотную кислоты производится реакция с дифениламином: в фарфоровой чашке растворяют кристаллик дифениламина в нескольких каплях концентрированной серной кислоты, смешанной с каплей воды. Синее окрашивание указывает на наличие азотной или азотистой кислоты.

Соляная кислота. Обыкновенная «химически чистая» соляная кислота всегда содержит мышьяк, что, понятно, чрезвычайно важно, особенно принимая во внимание большие количества соляной кислоты, применяемые при разрушении органических веществ (иногда до 500 мл). При этом очистка ее в лабораторной обстановке до «судебнохимического» удаления мышьяка представляет трудности. В качестве одного из способов очистки рекомендуют для поглощения мышьяка соляную кислоту пропускать несколько раз через трубку, наполненную активированным древесным углем, адсорбирующим мышьяк¹.

Предварительное испытание на мышьяк производится так же, как при сервой кислоте, только соляная кислота не разводится водой.

При отсутствии «судебнохимически чистой» соляной кислоты ее можно приготовить в лаборатории, пользуясь для этого «судебнохимически чистой» сервой кислотой и многократно перекристаллизованным, «свободным» от мышьяка хлоридом натрия. Многократная перекристаллизация хлорида натрия может сопровождаться насыщением сероводородом его концентрированного раствора, слабо подкисленного серной кислотой, и отстаиванием.

Спустя сутки насыщение сероводородом повторяют, осадок отстаивают, сероводород удаляют нагреванием на водяной бане, фильтруют и фильтрат сгущают до кристаллизации.

¹ Т. В. Полянский, Очистка соляной кислоты, Журнал химической промышленности, 12, № 9, 924, 1935.

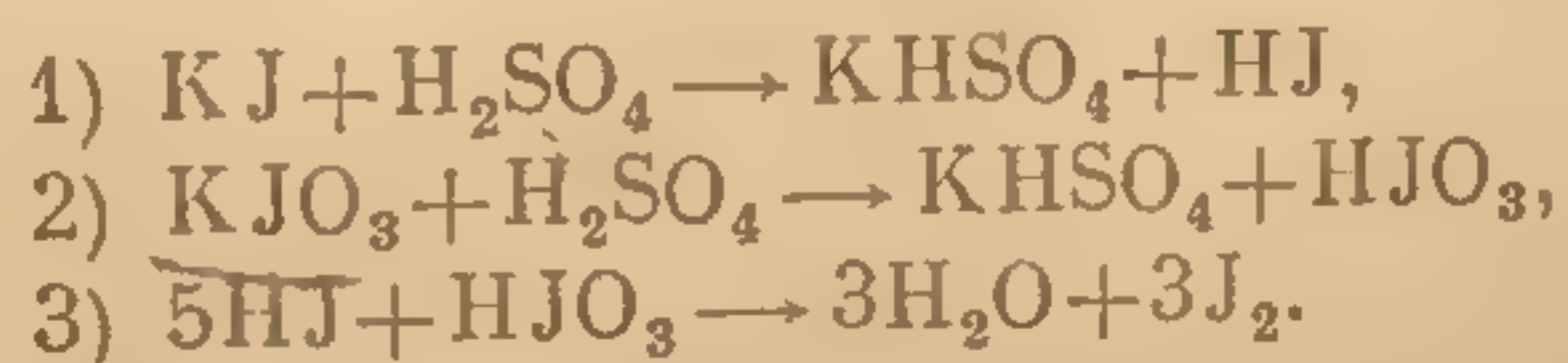
Очистка хлорида натрия, а равно и других солей может быть основана на осаждении мышьяка гидроокисью железа. 1 л насыщенного раствора хлорида натрия смешивают с 40 мл 22,5% раствора железных квасцов $[NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$, многократно перекристаллизованных, прибавляют 3 мл 2,5% раствора аммиака, смешивают, оставляют, затем прибавляют 7 мл раствора аммиака, после пятнадцатиминутного стояния фильтруют и выпаривают. По другому способу осаждение мышьяка может быть произведено гидроокисью алюминия. К раствору хлорида натрия прибавляют раствор сульфата алюминия, разведенного раствора аммиака до слабо щелочной реакции, отстаивают, фильтруют и сгущают выпариванием, снова фильтруют и кристаллизуют.

Очищенную соль нагревают в реторте твердого (пенного) стекла с судебнохимически чистой серной кислотой, а хлористый водород поглощают дистиллированной водой при охлаждении льдом.

Опыты показывают, что этим путем можно получить судебнохимически чистую соляную кислоту.

Для испытания соляной кислоты на свободный хлор к разведенной испытуемой кислоте прибавляют бесцветную смесь подкисленного раствора иодида калия и крахмального клейстера: не должно появиться синего окрашивания. Наличие свободного хлора мешает открытию ртути предварительной пробой Рейншера, а также реакции отличия сурьмы и олова.

При содержании в иодиде калия подноватой соли одно подкисление вызовет посинение:



Следовательно, необходима постановка слепого опыта.

При наличии в кислоте соли окиси железа, также выделяющей вод, кислоту подвергают отгонке и дистиллят испытывают на хлор.

Азотная кислота. Азотная кислота не должна содержать «сидовитых» металлов и мышьяка, а также соляной и серной кислот. 50 мл азотной кислоты выпаривают, защищая от пыли в фарфоровой чашке на водяной бане. Следы остатка нагревают на голем огне с несколькими миллилитрами разведенной серной кислоты до начала выделения тяжелых паров серной кислоты, разбавляют водой, убеждаются в отсутствии азотной кислоты реакцией с дифениламином и испытывают: одну часть — на мышьяк (проба Зангера-Блека, стр. 34 или в аппарате Марша), другую часть разбавляют больше и насыщают сероводородом, при этом не должно образоваться потемнения или осадка. Испытание на поны хлора и сульфат-ион производится обычным образом — нитратом серебра и нитратом или хлоридом бария.

В случае отсутствия судебнохимически чистой азотной кислоты ее можно приготовить из нитрата аммония, перекристалли-

зованного и очищенного (см. очистку хлорида натрия при получении соляной кислоты), и концентрированной судебнохимически чистой серной кислоты, причем перегонку следует производить во избежание образования окислов азота при возможно низкой температуре, в реторте из пенского стекла, а еще лучше — из фарфора.

Сероводород. Очистка сероводорода от мышьяковистого водорода имеет особенно важное значение, так как исходные материалы всегда содержат мышьяк. Продажное сернистое железо всегда содержит металлическое железо, что ведет к образованию водорода, а затем мышьяковистого и сурьмянистого водорода (при постоянном наличии мышьяка и сурьмы в сернистом железе).

При пропускании в исследуемую жидкость сероводорода мышьяковистый водород окисляется, например, солями окиси железа и накапливается в объекте.

Очистка сероводорода основана на том, что сухой металлический иод не действует на *сухой* сероводород, но вполне разлагает мышьяковистый и сурьмянистый водород.



Трехиодистые мышьяк и сурьма задерживаются иодом.

Очистка. Полученный H_2S хорошо промывают в двух склянках (например, Дрекслея, Тищенко), сушат пропусканием через колонку с хлоридом кальция. Затем сероводород проходит через колонку или трубку в 40 см длиной и приблизительно в 1 см шириной, наполненную стеклянной ватой или асбестом, обсыпанным

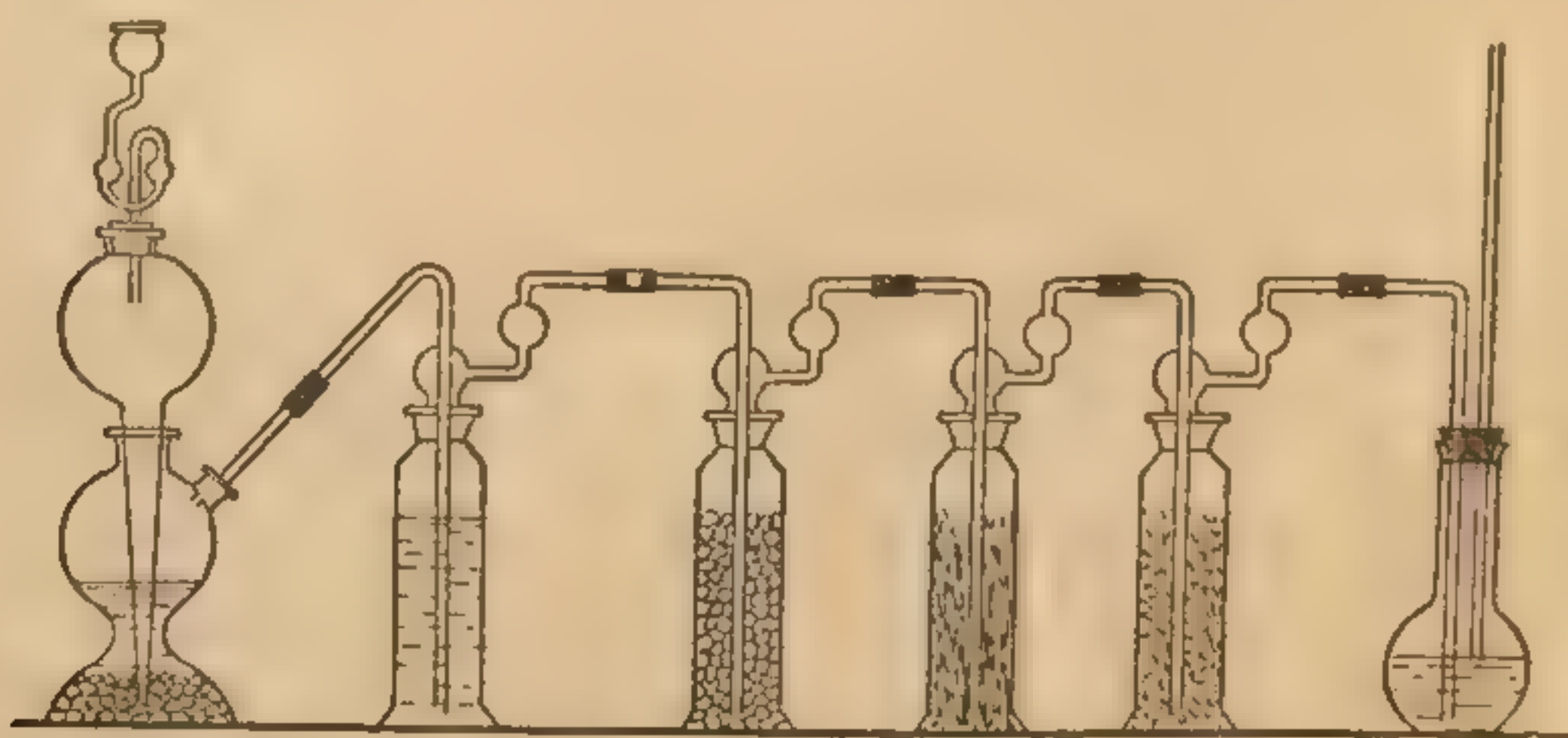


Рис. 1. Прибор для получения судебнохимически чистого сероводорода.

несколькими граммами крупно растертого иода. Пары иода удерживаются пробкой из стеклянной ваты, смоченной концентрированным раствором иодида калия; затем газ снова промывается, и объект им насыщается. Пропускание производится очень медленно. Судебнохимическое испытание производится в виде слепого опыта в связи с испытанием других реактивов, применяемых в

в ходе токсикологического исследования. К 5 мл раствора хлорного железа в течение 2 часов в сосуде (см. главу о способах насыщения, выпадения осадка от сероводорода).

Гидрат аммония. Применение для судебнохимического анализа. Примеси, которые являются мышьяком, органические основания.

Для испытания ртуть выпаривают в фарфоровом тигле, смоченный водородной кислотой («судебнохимическим» количеством водородной кислоты). Пробой Зангера сероводородом и образование осадка могут быть использованы.

Жидкость по сифону фильтрат подщелачивают. При наличии серы выпадают и по раствору одну часть испытательного калия ($\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$). Выпаривают с азотной кислотой с аммиаком подкисляют уксусной кислотой или осадок.

К части раствора окиси железа, хлоридом и оставляют на 24 часа. Часть нацванды. Часть на роданиды.

Для испытания повторно взбалтывают хлороформом фильтровывают через ватный тампонат на подкисленной на часовых стеклах.

общем ходе токсикологического анализа, а в случае надобности — и отдельно. К 500 мл дистиллированной воды прибавляют раствора 2% хлорного железа (для приближения к обычным анализам, в которых почти всегда находятся соли окиси железа), насыщают в течение 2 часов сероводородом, отстаивают в закупоренном сосуде (см. главу о насыщении сероводородом) в течение суток, снова насыщают, выпаривают на водяной бане и со следами остатка поступают, как это будет указано при описании исследования осадка от сероводорода на мышьяк и сурьму.

ЩЕЛОЧИ

Гидрат аммония. На первом месте среди щелочей по частоте применения для судебнохимического анализа стоит водный раствор *аммиака*. Примесями, имеющими судебнохимическое значение, в нем являются мышьяк и другие металлы, *цианиды*, *роданиды* и *органические основания*, как пиридин и его гомологи.

Для испытания раствора аммиака (помимо слепого опыта) 50 мл его выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане досуха. Остаток, смоченный водой, обрабатывают 2 мл концентрированной серной кислоты («судебнохимически чистой»), разбавляют десятикратным количеством воды. Одну часть раствора испытывают на мышьяк пробой Зангер-Блека и в аппарате Марша, другую насыщают сероводородом и оставляют на сутки: потемнение и даже образование осадка могут быть при наличии металлов.

Жидкость по отстаивании, если нужно, профильтровывают, фильтрат подщелачивают аммиаком и снова насыщают сероводородом. При наличии окрашивания или осадка отстаивают, отфильтровывают и по растворении осадка в разведенной соляной кислоте одну часть испытывают на железо при помощи железосинеродистого калия (K_2FeCN_6). Другую часть (при наличии железа жидкость выпаривают с азотной кислотой досуха и растворяют в воде) смешивают с аммиаком, если нужно — по отстаивании фильтруют, подкисляют уксусной кислотой и насыщают сероводородом: белая муть или осадок при наличии цинка.

К части раствора аммиака прибавляют сернокислой соли закиси железа, хлорного железа, слабо подкисляют соляной кислотой и оставляют на сутки: посинение или синий осадок указывает на *цианиды*. Часть аммиака подкисляют соляной кислотой и добавляют хлорного железа: красное или розовое окрашивание укажет на *роданиды*.

Для испытания на органические основания 100 мл аммиака повторно взбалтывают в делительной воронке с небольшими порциями хлороформа. Хлороформенные вытяжки, слитые вместе, профильтровывают через сухой фильтр, хлороформ испаряют при комнатной температуре. Следы остатка растворяют в нескольких каплях подкисленной воды и отдельные капли раствора испытывают на часовых стеклах раствором иода в присутствии иодида калия,

хлорной ртутью (HgCl_2) (см. общие реактивы на алкалоиды). В присутствии органических оснований (пиридин, его гомологи и т. д.) с названными реактивами получают осадки.

Для очистки продажного раствора аммиака его смешивают с раствором перманганата калия, перегоняют, промывают газообразный аммиак концентрированным раствором едкого натра (1:1) и насыщают при охлаждении льдом «судебнохимически чистую» дестиллированную воду.

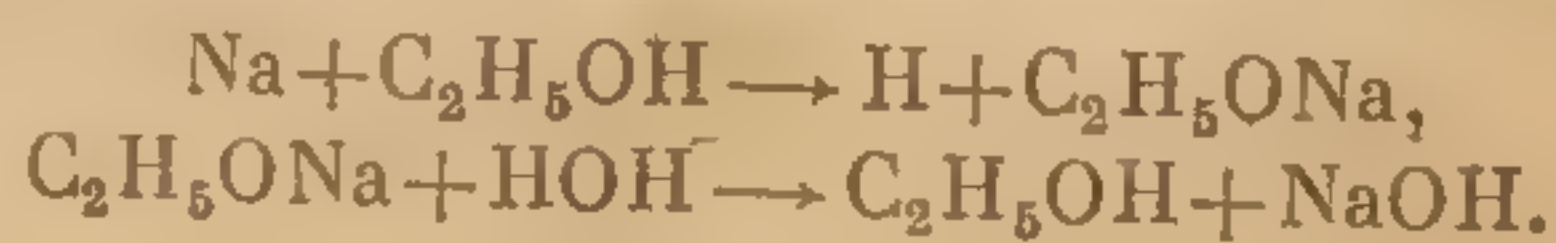
Для очистки от мышьяка, что особенно важно, можно пользоваться гидроокисью железа. Смешивают равные объемы 2,5% раствора аммиака и 22,5% раствора железных квасцов, взбалтывают, осаждают и осадок промывают холодной водой. Полученную гидроокись железа сильно и долго взбалтывают с неследуемым аммиаком и спустя час профильтровывают.

Сульфид аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и сульфогидрат аммония (NH_4HS) готовят насыщением судебнохимически чистого раствора аммиака очищенным сероводородом.

Гидроокись натрия, едкий натр (гидроокись калия, едкое кали). Примеси, имеющие судебнохимическое значение, — мышьяк, другие металлы и хлориды.

10 г препарата растворяют в 20 мл дестиллированной воды. Прозрачный раствор подкисляют разведенной «судебнохимически чистой» серной кислотой. Одну часть раствора испытывают на мышьяк с бром- или хлор-ртутной бумажкой или в аппарате Марша, другую насыщают сероводородом, закупоривают и оставляют на сутки: не должно быть осадка или изменения жидкости в цвете. Осадок или помутнения не должно быть и при последующем подщелачивании аммиаком.

Почти нельзя найти едкой щелочи (NaOH и KOH), не содержащей хлоридов (испытание нитратом серебра по подкислении азотной кислотой). Поэтому, когда нужна едкая щелочь, не содержащая их (например, при реакции открытия гидрата хлорала и хлороформа), готовят алкоголят растворением металлического натрия в этиловом спирте, а затем разлагают его водой:



СОЛИ

Карбонаты натрия, калия и аммония, нитраты натрия и аммония. Недопустима примесь мышьяка и других металлов.

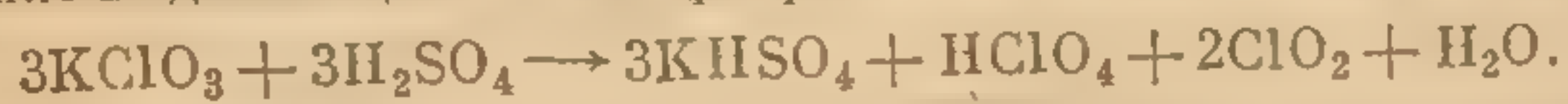
Для специального испытания 10 г соли нагревают с разведенной серной кислотой до начала выделения тяжелых паров серного ангидрида. При солях азотной кислоты убеждаются в полном ее удалении реакцией с дифениламином. Далее остаток разбавляют десятью частями воды и испытывают на мышьяк и другие металлы, как это описано при кислотах.

Хлориды натрия и аммония. При хлоридах натрия и аммония 10 г соли растворяют в возможно меньшем количестве дистиллированной воды, подкисляют соляной кислотой без нагревания, так как испытание хлоридов, связанное с нагреванием, повлекло бы к удалению мышьяка в виде AsCl_3 . Испытывают, как это описано при соляной кислоте.

Соли очищают многократной перекристаллизацией. При нитратах и хлоридах для очистки от мышьяка можно применять гидроокись железа, как это описано при очистке хлорида натрия для приготовления «судебнохимически чистой» соляной кислоты.

Бертолетова соль. Особняком стоит чрезвычайно важное испытание хлорноватокислого калия — бертолетовой соли, идущей в сравнительно больших количествах при токсикологическом анализе для разрушения органических веществ.

Прежде всего при разложении KClO_3 нельзя употреблять серную кислоту (разложение выделяющей HClO_4 , при достаточной концентрации — взрыв!).



Загрязнениями могут быть мышьяк, свинец, цинк и барий.

При специальном испытании 20 г соли растворяют в воде, медленно разлагают при нагревании до $50-60^\circ$ на водяной бане «судебнохимически чистой» соляной кислотой, разбавляют водой, удаляют хлор слабым нагреванием и большую часть жидкости испытывают на мышьяк и тяжелые металлы, как это описано при кислотах. Другую часть нагревают с разведенной серной кислотой и оставляют: муть или осадок — барий.

Для очистки соль многократно перекристаллизовывают. Очистка может быть произведена гидроокисью железа, как это описано при хлориде натрия.

МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ ЦИНК

Обыкновенный химически чистый цинк всегда содержит мышьяк, обнаруживаемый судебнохимическими методами.

Испытание производится с 20 г цинка в аппарате Марша в течение 2 часов (см. открытие мышьяка). В качестве предварительного испытания производится проба с бром-ртутной бумажкой и 2—5 г цинка в течение 2 часов.

Для судебнохимических исследований необходимо приобрести цинк, свободный от мышьяка.

Очистка в лабораторных условиях представляет значительные трудности¹.

¹ Об очистке цинка в лабораторных условиях см. также: 1. Ю. Ю. Карякин, Чистые химические реактивы, Госхимиздат, 1947. 2. М. К. Фокина, Лабораторная практика, 12, № 7, стр. 42, 1937. 3. А. В. Николаев, Руководство к анализу фуража, отравленного ОВ, стр. 119, 1939. 4. J. Gadamer, Lehrbuch der chem. Toxikologie, 2. Aufl., 694, 1924. 5. Chem. Zbl., 11, 95, 1932.

ПЛАН ИССЛЕДОВАНИЯ

План судебнохимического исследования прежде всего вытекает из тех вопросов, какие ставят химику-эксперту соответствующие органы, препровождая объект. Эти вопросы определяют, чем будет данное исследование: 1) открытием ядовитых и вредных веществ при различного рода отравлениях: криминальных, санитарных, профессиональных, для нахождения причины смерти или повреждения здоровья, а также для предупреждения возможности их (токсикологический анализ); 2) открытием фальсификации, подделки тех или других предметов: пищевых, вкусовых, предметов домашнего обихода, документов и пр.; 3) определением подлинности тех или других объектов: лекарственных средств, косметических товаров, чернил и пр.

Далее в каждом из типов исследования план диктуется всеми данными препроводительных документов (как-то: обстоятельства дела, акт судебномедицинского исследования трупа) и *предварительными испытаниями*.

Последние, включая простое наблюдение, определение характера объекта, часто дают руководящую нить, определяют детали направления исследования, например, в случае простого однородного вещества, в виде порошка, быть может, сведут его даже к простому качественному минеральному анализу.

ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Химико-токсикологический анализ является наиболее частой, столь обычной работой судебного химика, что судебную химию часто отождествляют с *открытием ядов*, с *химико-токсикологическим анализом*. Объекты его отличаются своим разнообразием: части внутренних органов, рвотные массы, моча, остатки пищи и напитков с прибавленными ядами и сами эти ядовитые вещества, пищевые и вкусовые продукты, предметы домашнего обихода, земля, вода, воздух и пыль промышленных предприятий и их окрестностей.

Твердые и жидкие объекты доставляются в соответствующих упаковках: банках, бутылках, коробках и пр. (см. общие правила судебнохимических исследований). Для исследования воздуха самое химическое исследование переносится на территорию предприятий и пр. В некоторых случаях и здесь воздух собирается и в лабораторию доставляется в опечатанных, особо приспособленных баллонах с измеренным объемом¹. Отверстие баллона закрывают плотно пригнанной резиновой пробкой с двумя отверстиями и с проходящими через них стеклянными трубками, из которых одна оканчивается под пробкой, а сваружа загибается под прямым уг-

¹ Другие методы забора проб воздуха при санитарно-промышленных исследованиях см. Ядовитые газы.

лом, другая — доходит до дна сосуда, а снаружи изогнута вниз (сифон). На наружные окончания трубок надевают толстостенные каучуковые трубки с винтовыми зажимами. Для наполнения баллона воздухом данного помещения, места и т. д. баллон сначала наполняют водой (если исследуемое вещество в ней не растворяется, во всех остальных случаях — насыщенным раствором поваренной соли). Затем, открыв зажимы, насосывают воду в длинную трубку-сифон и при помощи его выливают воду из баллона, наполняя его воздухом. В некоторых случаях для ускорения работы поступают так: баллон наполняют водой, в исследуемом помещении быстро выливают воду через горло баллона, затем горло баллона плотно закрывают вышеописанной пробкой с двумя трубками и зажимы на каучуках завинчивают. Закрывают винтовые зажимы на обеих каучуковых трубках и печатают. В лаборатории соединяют длинную трубку с водопроводом, а иногда с вышестоящим сосудом, содержащим насыщенный раствор поваренной соли; короткую трубку — с поглотительными приборами, содержащими соответствующие реактивы, например, со склянками Дрекслея и др., и, открыв винтовые зажимы на каучуковых трубках, регулируя приток воды из водопровода, медленно (можно считать пузырьки) пропускают воздух из баллона через реактивы.

Определяют вес твердых и жидких объектов каждой упаковки, для чего сначала взвешивают их вместе с упаковками. Далее содержимое временно перемещают в специально вымытые перед анализом фарфоровые чашки, измерительные цилиндры и пр. Затем упаковку (тару) снова взвешивают и вычисляют чистый вес объектов.

После этого производят предварительные испытания.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ИСПЫТАНИЯ

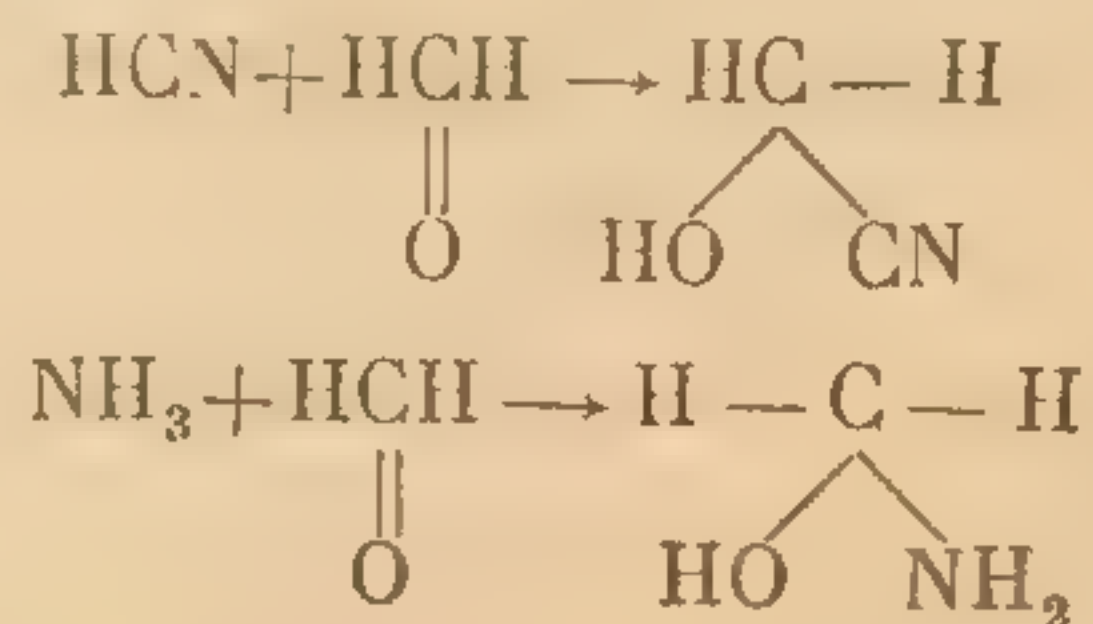
Приходится всегда иметь в виду, что предварительные испытания не решают вопроса, а только направляют его решение; поэтому необходимо с особенно *большой осторожностью* относиться к трате на них объектов, беря на все испытание, например, не более $\frac{1}{20}$ части каждого объекта, и, где это возможно, весьма желательно, чтобы испытания не сопровождались тратой объекта, а заключались лишь во *временной утилизации* его и даже только в наблюдении.

1. Прежде всего устанавливают *характер объекта, его консистенцию, морфологический состав*, например, при внутренних органах трупа отмечается, части каких органов в нем заключаются.

2. Устанавливают, *консервированы ли объекты*. Консервирование внутренних органов трупов при пересылках на достаточно большие расстояния часто производится винным спиртом. Это важно установить потому, что некоторые дальнейшие манипуляции, например, разрушение органических веществ хлором, требуют удаления спирта.

В протоколах вскрытия и других препроводительных документах консервирование обыкновенно отмечается, но иногда это и опускается. В случаях консервирования объектов винным спиртом при объеме должен быть доставлен образец этого спирта для производства судебнохимического исследования.

Были недопустимые по существу дела попытки консервировать формалином, уничтожающим многие яды, как, например, аммиак, сивильную кислоту и пр., затрудняющим открытие метилового спирта и, наконец, могущим быть ядом. Резкий запах формальдегида вместе с последующими реакциями укажет на такое «преступное» консервирование. Об этом следует составить особый акт или во всяком случае указать в акте исследования на это и на проистекающие из этого возможности. Уничтожение HCN и NH₃ при консервировании формалином можно представить себе следующим образом:



3. Определяют *запах* объекта. Часто он дает руководящие указания, например, горькоминдальный запах при синильной кислоте и простой цианистой соли вследствие гидролиза, нитробензоле, бензойном альдегиде; запах винного спирта, особенно денатурированного (пиридиновых оснований), свишного масла, карболовой кислоты, дихлорэтана и пр. Резкий запах нитробензола обыкновенно и дает повод к отысканию его. Понятно, что пахучие продукты гниения часто маскируют первоначальный запах. Иногда прибавление нескольких капель раствора перманганата калия уничтожает запах продуктов гниения.

4. *Цвет* объекта дает обыкновенно ценные указания. При внутренних органах трупа, рвотных массах, пище и пр. является весьма важным установить, равномерно ли окрашен весь объект или окрашены только некоторые места; не исходит ли окрашивание от отдельных частиц, кристаллов и пр. (см. п. 6 о рассмотрении объектов при помощи лупы и микроскопа). Желтое окрашивание характерно для пикриновой кислоты, акрихина (окраска белковых тел), для азотной кислоты (ксантопротеиновая реакция на белок), *хроматов* и различных каменноугольных красок. Зеленое, синее или фиолетовое окрашивание наблюдается при солях меди, каменноугольных красках и пр. Черное окрашивание (*обугливание*) характерно для содержимого желудка при отравлениях концентрированной серной кислотой и для тканей при облитии их ею. Характерны изменения в цвете от кислот на окрашенных тканях одежды и пр., которые часто бывают объектом исследования при преступных попытках к вредительству.

Из многочисленных примеров того, как окраска дает соответствующие указания, можно привести один случай (Научно-исследовательский институт судебной медицины), когда нахождение во внутренних органах трупа ртути при окраске в фиолетовый цвет пищеварительных путей (далее реакциями был установлен характер краски) дало для судебно-медицинских органов ясную картину, что найденная ртуть была введена в виде медицинского раствора сулемы, окрашенного, как это требуется законом, киановоугольной краской. В другом случае (тот же институт) изумрудно-зеленая окраска содержимого желудка коров (швейнфуртская зелень) дала повод к исследованию объектов на мышьяк.

5. Реакция исследуемых жидкостей, желудочного содержимого и пр. на лакмус и другие индикаторы дает иногда ясные указания.

При *неводной* жидкости несколько капель ее *тщательно* взбалтывают с небольшим количеством дистиллированной воды (нейтральной реакции на лакмус) и водный раствор испытывают индикаторами. При этом необходимо иметь в виду, что обыкновенные пробирки и другая химическая посуда при взбалтывании с водой часто отдают ей следы щелочей, сообщая щелочную реакцию. Поэтому должно быть предварительно испытано стекло пробирок, делительных воронок и пр. Желательно употребление в этих случаях пробирок и другой посуды твердого стекла, не отдающих воде щелочи даже при кипячении.

Реакции лучше производить в фарфоровых чашечках, в которые положены реактивные бумажки: в одну помещаются капли испытуемой жидкости, в другую — дистиллированная вода; с п у с т я н е к о т о р о е в р е м я сравнивают окраску бумажек.

При густой жидкости, какой бывает иногда желудочное содержимое, предварительно каплю ее смешивают в фарфоровой чашечке, на крышечке от тигля и т. д. с одной-двумя каплями дистиллированной воды — нейтральной реакции на лакмус.

Кислая реакция объекта на лакмус может обуславливаться наличием свободных кислот, кислых солей сильных кислот и солей тяжелых металлов.

Кислая реакция *желудочного содержимого* уже исключает возможность открытия введенных в организм едких щелочей.

Ткани внутренних органов трупа, как и содержимое желудка, после смерти обыкновенно имеют *кислую реакцию* на лакмус, не вследствие первоначальной кислотности их (соляная кислота *желудочного сока* уже не открывается после смерти организма), а как результат кислотного брожения, вызываемого бактериями. Затем с переменой бактериальной флоры начинается щелочное брожение, развиваются аммиак и сероводород, содержимое желудка приобретает щелочную реакцию на лакмус. При этом часто успевают нейтрализоваться до исследования даже введенные внутрь кислоты, что делает невозможным их открытие.

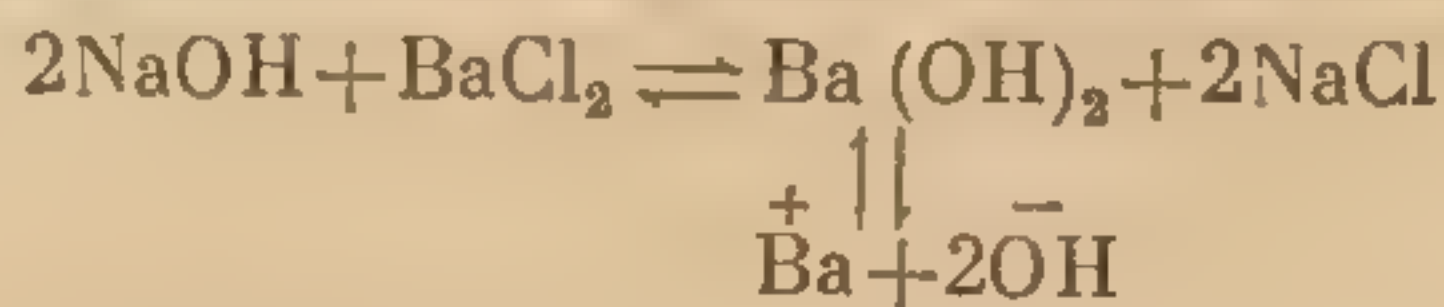
При *кислой* реакции на лакмус жидкость испытывают на красное конго (бумажкой конго), тропеолин, диметиламиноазобензол и

метилвиолет. В присутствии минеральных кислот при *всех концентрациях*, а органических — при *большой концентрации* их, какая обычно не имеет места при естественном нахождении их в содержимом желудка, наступает посинение конго, покраснение тропеолина и диметиламиноазобензола и позеленение метилвиолета. Из сказанного явствует, что положительный результат реакций не является окончательным доказательством присутствия минеральных кислот, а лишь служит руководящим указанием.

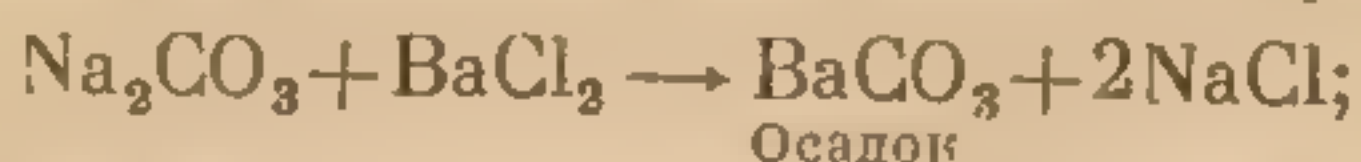
Щелочная реакция на лакмус (наличие значительного количества гидроксильных ионов — OH^-) может обуславливаться наличием едких щелочей (например, $\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{OH}^-$), карбонатов, а также растворимых силикатов, как Na_2SiO_3 (которые аналогичны карбонатам), дающих ионы OH^- вследствие гидролиза, например,



Для отличия едких щелочей от карбонатов (и растворимых силикатов) несколько капель испытуемой жидкости смешивают в пробирке, из которой вода не извлекает щелочи (твердого стекла), с 1—2 каплями алкогольного раствора фенолфталеина (1:1 000), затем взбалтывают с избытком хлорида бария: в случае едких щелочей последний не уничтожает розовой или красной окраски фенолфталеина, что происходит при карбонатах щелочных металлов. В первом случае *гидроксильные ионы сохраняются*:



Во втором случае реакции карбоната с хлоридом бария:



уничтожение растворимого карбоната (образование BaCO_3) влечет за собой обратный ход гидролиза, т. е. уничтожение гидроксильных ионов. Реакция чувствительнее при испытании на лакмус, что важно для открытия следов едкой щелочи в карбонатах, как, например, при превращении едкой щелочи в углекислую при долгом соприкосновении с угольным ангидридом воздуха. Для этого несколько капель испытуемой жидкости смешивают в фарфоровой чашечке с избытком хлорида бария, нагревают и каплю отстоявшегося прозрачного раствора смешивают с каплей раствора хлорида бария (для проверки). При отсутствии помутнения помещают в жидкость красную лакмусовую бумажку и спустя некоторое время сравнивают с лакмусовой бумажкой, помещенной одновременно в дистиллированную воду.

В случае ионов гидрата аммония (аммиака) красная лакмусовая бумажка, посиневшая в смеси испытуемой жидкости с избытком BaCl_2 , принимает на воздухе первоначальный цвет.

6. Твердые т
тривают снача
конец. микро
60—100 раз).

Неоднокра
лешках, поч
витрата стрих
видные крупн
шьяка или м
ангидрида —
частицы над
ских мух и т
служить для
пытаний и в
ственного док

При иссле
ка последний
жимым растя
шой свежесв
ровой чашке
лупы произв
осмотр всей
верхности
содержимого
чистого пир
кристаллы и
тельные час
частицы, на
пинки мыш
гидрида, ос
листьев, сем
которые за
химическом
фармакогно
дованию. О
частич кор
растającego
Союза.

Корневи

полостей с

Иногда с

стаивают на

ированию.

При ана

стого иссле

стаивают

микроскоп

6. Твердые тела, порошки, осадки в жидкостях тщательно осматривают сначала макроскопически, затем при помощи лупы и, наконец, микроскопа (обыкновенно с малыми увеличениями — в 60—100 раз).

Неоднократно наблюдались случаи, когда на твердых телах: лепешках, печенье и пр., находились призматические кристаллы нитрата стрихнина, фарфоровидные крупинки белого мышьяка или мышьяковистого ангидрида — As_2O_3 , зеленые частицы надкрылий шпанских мух и т. д., могущие служить для дальнейших испытаний и в качестве вещественного доказательства.

При исследовании желудка последний вместе с содержимым растягивают по большой свежeweытой фарфоровой чашке и при помощи лупы производят подробный осмотр всей внутренней поверхности желудка и его содержимого. При помощи чистого пинцета отбирают кристаллы и другие подозрительные частицы, например, частицы, напоминающие крупинки мышьяковистого ангидрида, остатки растений, листьев, семян, грибов и пр., которые затем подвергают химическому или ботанико-фармакогностическому исследованию. Особое внимание обращают на возможность нахождения частиц корневища весьма ядовитого вежа (*Cicuta virosa*), произрастающего на болотах и берегах рек во многих местах Советского Союза.

Корневище напоминает сельдерей с рядами поперечных полостей с эфиромасличными клетками (рис. 2 и 3).

Иногда содержимое желудка смывают в конический бокал, отстаивают или в соответствующей пробирке подвергают центрифугированию, затем пипеткой берут осадок и исследуют его макро- и микроскопически.

При анализе порошков после обыкновенного микроскопического исследования иногда часть их смешивают с хлороформом, отстаивают в коническом бокале и исследуют отдельно макро- и микроскопически тяжелый осадок (соли ядовитых металлов) и



Рис. 2. *Cicuta virosa* с разрезом корневища, на котором видны поперечные полости.

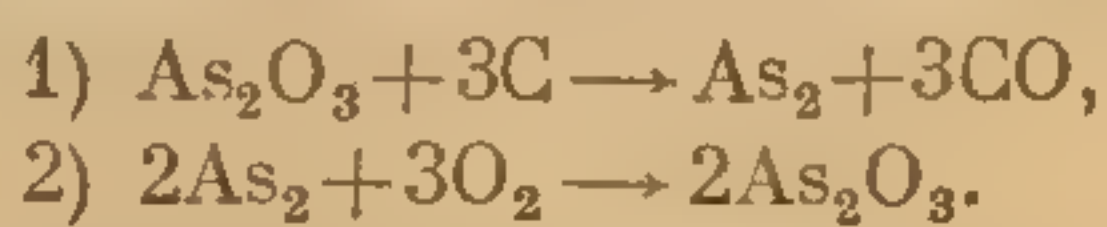
легкую, плавающую на поверхности часть, большей частью растительные остатки.

7. Найденные на твердых телах, на стенках желудка и пр. *фарфоросидные* крупинки, напоминающие белый мышьяк, подвергают предварительному испытанию: крупинку помещают в тугоплавкую тоненькую, оттянутую с одного конца и запаянную трубочку. Над крупинкой плотно помещают кусочек угля и осторожно нака-



Рис. 3. *Cicuta virosa* — разрез корневища (видны поперечные полости).

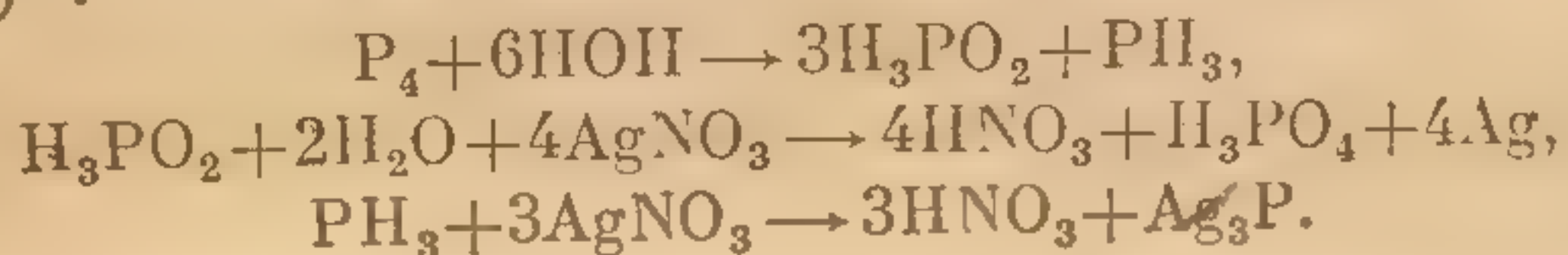
ливают сначала уголь, а затем и исследуемую крупинку, вращая трубочку. При *белом мышьяке* в холодной части трубочки образуется серо-черное блестящее кольцо *металлического мышьяка*. Запаянный конец отрезают, уголь удаляют и трубочку осторожно нагревают, начиная с отрезанного конца. При этом кольцо переносится к свободному концу трубочки, давая *белый налет мышьяковистого ангидрида*, образующегося вследствие *окисления*. Налет рассматривают под микроскопом с малым увеличением: видны блестящие микроскопические октаэдры, характерные для As_2O_3 .



8. Для предварительных испытаний на *желтый фосфор* часть желудка с его содержимым помещают в эрленмейеровскую колбочку, закрытую пробкой с узким прорезом. К нижней поверхности

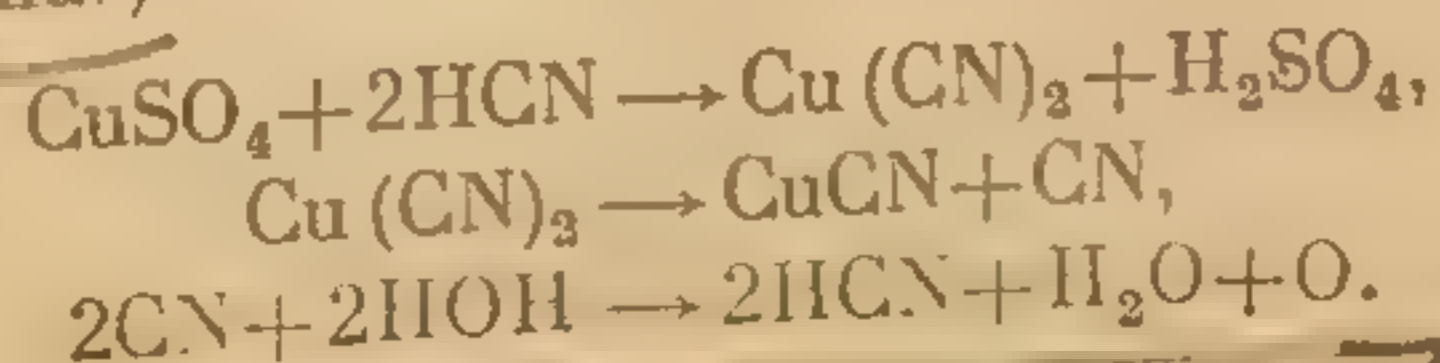
пробки прикрепляют две полоски фильтровальной бумаги, из которых одна смочена раствором нитрата серебра, а другая раствором ацетата свинца. Колбу помещают на слабо нагретую водяную баню (около 40°) и оставляют на 24 часа (проба Шерера). Побурение одной «серебряной» бумажки ¹ указывает на присутствие желтого фосфора. При заметном количестве его может ощущаться запах озона, образующегося вследствие окисления желтого фосфора кислородом воздуха.

Побурение *обеих* бумажек может быть при наличии фосфора и сероводорода, а также при *одном последнем*, находящемся часто в объектах вследствие гниения. Далее почернение одной «серебряной» бумажки может обуславливаться и другими летучими веществами, обладающими восстановительной способностью, например, формальдегидом и полуторосернистым фосфором (P₂S₃), который менее ядовит, чем фосфор. Следовательно, эта предварительная проба может доказать только *отсутствие* фосфора (когда обе бумажки остаются неокрашенными), или, как говорят судебные химики, имеет отрицательное значение. Почернение «серебряной» бумажки вызывается образованием Ag и Ag₂P₃ (коричневого цвета фосфид серебра) ².



9. Для предварительного испытания на *синильную* кислоту часть исследуемого материала помещают в эрленмейеровскую колбочку, слабо подкисляют виннокаменной кислотой; отверстие ее закрывают пробкой, к нижней поверхности которой прикреплена бумажка Шенбейна. Последняя готовится смачиванием фильтровальной бумаги свежеприготовленной алкогольной настойкой гваяковой смолы (1:10). Бумагу высушивают, а перед употреблением снова смачивают разведенным раствором сульфата меди CuSO₄ (1:2 000). В случае, если при стоянии бумажка Шенбейна от паров объекта не меняется в цвете, синильная кислота отсутствует. *Синее* или *синеватое* окрашивание может быть при синильной кислоте (чувствительность до 0,004 мг в 1 л), *окисляющих* веществах и аммиаке (образование CuSO₄·5NH₃).

Сущность реакции при HCN состоит в образовании *активного* кислорода (озона?):



¹ Убеждаются, что сама бумага не вызывает почернения нитрата серебра; защищают от действия света.

² О. Хализова, Заводская лаборатория, 8, 940.

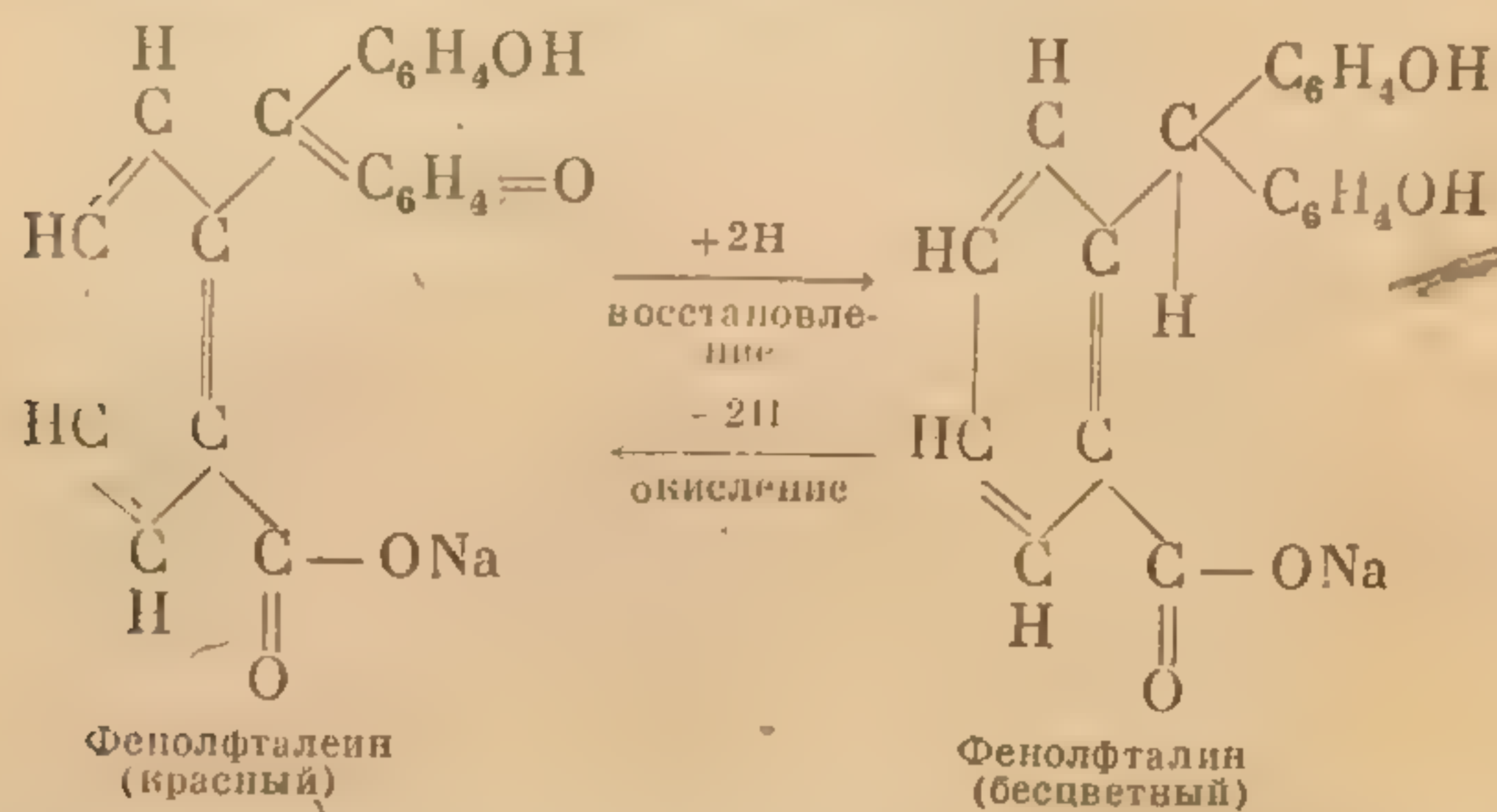
Образование *активного* кислорода, или озона ($O + O_2 \rightleftharpoons O_3$), возможно и вследствие других причин, например, окисления скипидара и других эфирных масел. Поэтому реакция Шенбейна имеет *безусловное* значение только при *отрицательном* результате, указывая на *отсутствие* снпильной кислоты.

Пробе Шенбейна аналогична проба с *фенолфталином* (восстановленным *фенолфталеином*), основанная на обратном окислении его в присутствии щелочи в фенолфталеин. Обладая большой чувствительностью (1:500 000), она также может служить доказательством *отсутствия* снпильной кислоты.

Для приготовления *фенолфталина* щелочной разведенный раствор фенолфталеина нагревают с *цинковой* пылью до обесцвечивания. Полученным раствором смачивают полоски фильтровальной бумаги, высушивают и снова смачивают разведенным раствором медного купороса — $CuSO_4$ (1:2 000).

При *окислении* бумажка принимает яркокрасный цвет.

Ход реакции можно представить так:



Подобной же реакцией является реакция с бензидином и солью меди (бумажки смачиваются раствором солей бензидина и меди ¹).

10. Хорошей предварительной пробой при свежем трупном материале является также микрокристаллическая реакция на $HSCN$, основанная на образовании $AgCN$. Кусочки исследуемых органов, мочу или кровь помещают в маленькую (25—30 мл) колбочку. Объект подкисляют щавелевой кислотой, а колбу быстро закрывают предметным стеклом, на нижнюю поверхность которого нанесена капля 1% раствора $AgNO_3$, подкрашенного метиленовой синькой (можно и не подкрашивать). Через 2—3 часа при микроскопическом исследовании наблюдаются спутанные, разной величины, тончайшие иглы $AgCN$, синие при подкрашивании метиленовой синькой или бесцветные без нее. Для отличия $AgCN$ от $AgCl$, Ag_2CO_3 , $AgCNS$ и др.

¹ А. Степанов, Аналитическая химия. Качественный анализ, XII издание, 1945, стр. 120.

полученный осадок перекристаллизуют из нагретой 50% HNO_3 . Во избежание перекристаллизации получающуюся HCN можно улавливать (на предметном стекле) раствором AgNO_3 в концентрированной HNO_3 ^{1, 2, 3, 4}.

11. *Калиевые и натриевые соли железистосинеродистой (H_4FeCy_6) и железосинеродистой (H_3FeCy_6) кислот (желтая и красная кровяные соли), не разлагаясь в организме, для него, видимо, не ядовиты, но при перегонке с разведенными кислотами (даже с виннокаменной) дают синильную кислоту и тем могут ввести в заблуждение судебного химика. Для испытания на желтую $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ и красную кровяные соли $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ несколько капель желудочного содержимого размазывают по фарфоровой чашке, подкисляют и испытывают хлорным железом (FeCl_3), а затем сернокислой закисью железа (FeSO_4). Посинение от хлорного железа (образование берлинской лазури — $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$) укажет на присутствие желтой кровяной соли, посинение от FeSO_4 (образование турнбулевой сини — $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$) — на присутствие красной кровяной соли.*

12. Свободный иод при отравлениях им обыкновенно быстро поглощается белками и щелочами и уже не открывается как таковой. Более надежным бывает открытие свободного иода в свежих рвотных извержениях, которые иногда окрашены в синий цвет вследствие присутствия в желудке крахмалистых веществ. Для испытания в случае надобности на свободный иод рвотные массы или желудочное содержимое размазываются по фарфоровой чашке и смачиваются крахмальным клейстером, дающим с иодом синее окрашивание.

13. Для испытания на аммиак часть желудочного содержимого или рвотных масс (при щелочной реакции их, наличии едкой щелочи) помещают в коническую колбочку; отверстие колбочки закрывают пробкой, к нижней поверхности которой прикреплены красная лакмусовая бумажка и бумажка, смоченная уксусом свинца. Посинение красной лакмусовой бумажки указывает на присутствие аммиака. [Для проверки посиневшую бумажку оставляют на воздухе, причем первоначальный красный цвет восстанавливается вследствие разложения синей аммонийной соли лакмусовой кислоты с образованием свободной (красной) кислоты.] Реакция имеет значение только при свежих внутренних органах трупов, где нет щелочного брожения, дающего аммиак и сероводород. Поэтому при наличии только аммиака, поступившего в организм извне, а не образовавшегося вследствие гниения (брожения) белков, вторая «свинцовая» бумажка будет оставаться бесцветной (отсутствие сероводорода).

Эта предварительная проба является в то же время единственным основным испытанием на введенный в организм аммиак.

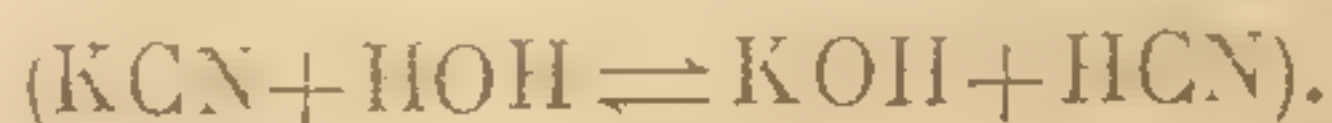
¹ Журнал «Судебномедицинская экспертиза», № 1, 1925 (Нейретер).

² Там же, № 4, 1926, стр. 68 (Ручкин В. Н.).

³ И. М. Коренман, Микрористаллоскопия, Госхимиздат, 1947.

⁴ М. Т. Козловский, Лабораторная практика, № 12, стр. 28, 1938.

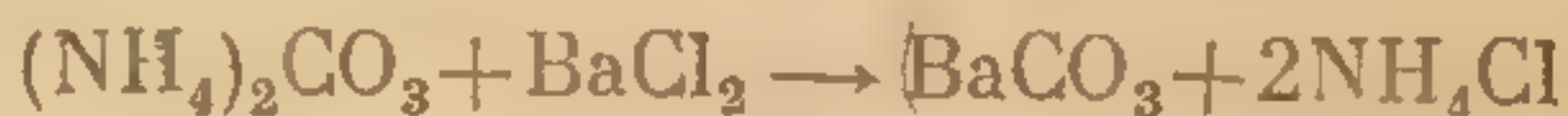
Необходимо иметь в виду, что и в свежих внутренних органах трупов аммиак может образоваться при наличии едких щелочей [например, NaOH, KOH, Ca(OH)₂], а также цианида калия (натрия), реагирующего как щелочь вследствие гидролиза



В судебнохимическом отделении Научно-исследовательского института судебной медицины¹ была разработана новая форма испытания на аммиак без пробы на сероводород. Проба основана на предварительном осаждении карбоната аммония хлоридом бария. Карбонат аммония — продукт гниения, легко подвергающийся гидролизу с выделением аммиака:



Под влиянием растворимой соли бария



возможность гидролиза $(NH_4)_2CO_3$ исчезает. Для испытания содержимое желудка или части органов смешиваются в колбочке с дистиллированной водой и равным объемом насыщенного раствора BaCl₂. Через 10—15 минут отверстие пробирки или колбы тщательно обтирают и закрывают влажной красной лакмусовой бумагой; через 15—20 минут в присутствии свободного аммиака наблюдается посинение красной лакмусовой бумаги. Чувствительность реакции — 1 мг NH₃ в пробе.

14. Проба Рейнша² на мышьяк и ртуть может быть только предварительным испытанием: ее отрицательный результат не может служить доказательством отсутствия соединений названных элементов.

При испытании на мышьяк жидкость, например, содержимое желудка, смешивают с концентрированной соляной кислотой (А. И. Костякова и М. К. Фокина предлагают 18 % и 12 % HCl) и свежесочищенными (при помощи наждачной бумаги) медными спиралями или кусочками листовой меди и нагревают: при достаточном содержании мышьяка медь покрывается серым налетом. Медь промывают водой, затем спиртом и эфиром. По испарении эфира медь нагревают в узкой пробирке: получается серый налет, а при его возгонке — белое кольцо, состоящее, как обнаруживает микроскопическое наблюдение, из тетраэдров и октаэдров мышьяковистого ангидрида (рис. 17). Как показали исследования

¹ А. В. Степанов (публикуется впервые).

² Reinsch, Ztschr. f. anal. Chemie, Bd. 5, S. 202, 1866; М. К. Фокина, Лабораторная практика, № 5, 1941.

А. И. Костякова
18% HCl раб
При испи
сочками ткан
кислоты; в н
Затем спират
носят в узку
осторожно на
бочку: полу
(см. рис. 24
изменени

При бол
особенно при
жидкости на
пластинку.
получиться
растирании
амальгама м
такое испыта
дении латун
ся, а при
меди раство
блестящее
пытности а
смешения бы
нии на ртути

15. В
винный спи
М. Ф. Попо
рах кипени
в 100 мл
лудка) пом
закрытую
ной трубко
жидкости
ной жидко
предложен
на способ
200—300
лейне, по
5—10 мин
фильтруют
состоящий

М. Ф.
рения и хими
Томск, 1897.
Описан

4 Судебная х

А. И. Костяковой, чувствительность реакций при применении 18% HCl равна 0,05 мг As_2O_3 в 20 г трупного материала.

При испытании на ртуть жидкость, если нужно, вместе с кусочками ткани смешивают с избытком концентрированной соляной кислоты; в нее помещают медные спирали и оставляют на сутки. Затем спирали промывают водой, спиртом и эфиром. Далее их переносят в узкую пробирку с очень маленьким кристаллом иода и осторожно нагревают и пакаливают на микрогорелке, вращая трубочку: получается красное кольцо иодида ртути (см. рис. 24) (проба Рейнша приводится в нашем видоизменении).

При больших количествах соединений ртути, особенно при исследовании растворов, наносят каплю жидкости на свежеччищенную медную или латунную пластинку. При наличии соединений ртути может получиться серое пятно, которое при осторожном растирании становится серебристо-блестящим — амальгама меди. При меньших количествах ртути такое испытание требует осторожности: при нахождении латунной пластинки на воздухе медь окисляется, а при смачивании кислой жидкостью окись меди растворяется, оставляя металлическое слабое блестящее олово, могущее имитировать при неопытности аналитика следы ртути (такие случаи смешения были в практической работе при испытании на ртуть желудочного содержимого).

15. В качестве предварительных реакций на винный спирт применяются две пробы: а) проба М. Ф. Попова¹, основанная на разнице в температурах кипения спирта и воды. Объект (5—10 г мозга в 100 мл воды или мочу, кровь, содержимое желудка) помещают в колбу или широкую пробирку, закрытую корковой пробкой и снабженную длинной трубкой с оттянутым концом. При нагревании жидкости в трубке наблюдается кольцо подвижной жидкости (змеевидные струйки); б) проба, предложенная С. Б. Новиковым² и основанная на способности спирта и некоторых других веществ гореть.

200—300 г измельченных внутренних органов трупа (мозг, легкие, почки, желудок и кишечник) взбалтывают в течение 5—10 минут с 125—150 мл дистиллированной воды. Вытяжку фильтруют через двойной слой марли и переносят в прибор (рис. 4), состоящий из круглодонной колбы емкостью с длинным горлом.



Рис. 4. Прибор Новикова для пробы на горение.

¹ М. Ф. Попов, О более широком применении простейших методов измерения и химического анализа при судебно-медицинском исследовании трупа, Томск, 1897.

² Описание принадлежит С. Б. Новикову.

в 250 мл. К горлу прилифован воздушный холодильник с оттянутым концом. Жидкость в колбе нагревают до кипения. Для предотвращения вспучивания в колбу помещают стеклянные бусы, капилляры, кусочки пемзы. Выходящие пары зажигают — наблюдается либо горение в течение определенного отрезка времени, либо ряд вспышек. Чувствительность — 5—10 мг безводного спирта на 100 мл жидкости. Бензин, бензол, толуол и другие жидкости также могут гореть, давая коптящее пламя. Проба имеет лишь ориентировочное значение, так как при малом количестве спирта горения может не наблюдаться. В то же время горение или отдельные вспышки могут иметь место при отсутствии спирта (продукты гипотетического распада). Кроме того, применение пробы в судебнохимических отделениях лабораторий ограничивается необходимостью расходовать большие количества объекта для производства лишь предварительной пробы.

ОСНОВНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И ЕГО ПОДРАЗДЕЛЕНИЕ

Токсикология указывает на чрезвычайно большое количество веществ, способных вызвать отравление. Число этих веществ все увеличивается с бурным ростом химической и фармацевтической промышленности, с расширением синтеза органических веществ, с увеличением количества химических средств для дезинфекции и дезинсекции, а также с внедрением в народное хозяйство новых и новых химических веществ. Многие из этих веществ находятся в окружающей нас обстановке, ядовитые свойства их неизвестны широкому слою населения, а потому они и могут фигурировать в качестве ядов. Примерами могут явиться тетраэтилсвинец (ТЭС), этиленгликоль (антифриз), хлористый этилен. Причиной бытовых отравлений иногда были нитриты, фториды, дульцин.

Об ядах, служащих причинами убийства и самоубийства, в нашей стране говорить не приходится. Количество отравлений с целью убийства и самоубийства в СССР резко сократилось, почти сведено к нулю.

Рост материального благосостояния трудящихся, социалистический принцип распределения по труду, высокие моральные качества советских людей — все это создает предпосылки для окончательной ликвидации преступности в СССР, в том числе и отравлений с помощью ядов.

Иная картина наблюдается в капиталистических странах. Колоссальная безработица, обездоленность и нищета народных масс и накопление богатств у кучки капиталистов, непримиримые классовые противоречия, периодические кризисы являются причиной неуклонного роста преступности, всякого рода убийств и самоубийств.

Как видно из сказанного, круг веществ, могущих быть ядами, довольно широк, а поэтому при судебнохимическом анализе исследование производится лишь на те химические вещества,

которые в настоящее время
ся в окружающей среде
Поэтому в анализе
зять, что яды в
кой круг ядов
Иногда загромо
дела и приложен
вать такие гесте
следований, напри
В большинстве с
ткое вещество
количества объек
дуктов, воздуха и
На методах изо
впых и сильной
лизе.

Первая группа.
с водным
обнимает значител
неральных веществ

Вторая группа
произведено путе
объектов, главным
(солями тяжелых
При изучении общ
кими же явлениям
ствии органически
ных соединений,
фильтра затрудня
и красной кровяни

Третья группа
ным этиловым спи
(например, пикри
тера — алкалоид
этот представляе
из которых обык
щие быть ядами,
чем выше концен

Четвертая гр
объекта водой. Та
варительное исп
витых кислот (с
соль, KClO_3).

Пятая группа
бодный хлор, сер

И. Н. Прозор
и других материалов

которые в настоящее время фигурируют в качестве ядов, находятся в окружающей нас обстановке¹.

Поэтому в заключении акта исследования необходимо перечислять, что найдено и чего не найдено, давая тем самым судить, какой круг ядов вошел в данное исследование.

Иногда запросы судебноследственных органов, обстоятельства дела и приложенные акты указывают на необходимость отыскивать такие вещества, которые не входят в круг повседневных исследований, например, сантонин, похимбин и т. д.

В большинстве случаев при химико-токсикологическом анализе искомого вещества — яд — приходится изолировать из большого количества объектов: внутренних органов трупов, пищевых продуктов, воздуха и т. д.

На методах изолирования основывается деление на группы ядовитых и сильнодействующих веществ в судебнохимическом анализе.

Первая группа. Вещества, изолируемые путем перегонки с водяным паром из подкисленного объекта. Этот метод обнимает значительное количество органических веществ; из минеральных веществ сюда относится желтый фосфор.

Вторая группа. Вещества, изолирование которых может быть произведено путем разрушения содержащих их органических объектов, главным образом белковых тел, которые образуют с ними (солями тяжелых металлов, мышьяком) комплексные соединения. При изучении общего минерального анализа мы встречаемся с такими же явлениями: металлы III группы не осаждаются в присутствии органических веществ, преимущественно полигидроксильных соединений, например, крахмала, клетчатки (даже остатки фильтра затрудняют осаждение); железо не открывается в желтой и красной кровяных солях без их разрушения.

Третья группа. Вещества, извлекаемые из объекта подкисленным этиловым спиртом. При этом изолируются ядовитые кислоты (например, пикриновая, кантаридин) и вещества основного характера — алкалоиды, соли которых растворимы в алкоголе. Способ этот представляет большие удобства, так как белковые вещества, из которых обыкновенно приходится изолировать вещества, могущие быть ядами, свертываются и осаждаются спиртом тем больше, чем выше концентрация последнего.

Четвертая группа. К ней относятся вещества, извлекаемые из объекта водой. Таковы свободные кислоты, едкие щелочи (см. предварительное испытание на них) и щелочные соли некоторых ядовитых кислот (например, хлорноватой кислоты — бертолетова соль, KClO_3).

Пятая группа. Газообразные вещества, как окись углерода, свободный хлор, сернистый ангидрид и т. д. Открытие этих веществ

¹ В. И. Прозоровский и Э. Я. Ошерович, Сборник официальных и справочных материалов по судебномедицинской экспертизе, Медгиз, 1946, стр. 91.

иногда происходит без изолирования (например, окись углерода фиксируется кровью, с которой и манипулируют) или изолирование производится путем вытеснения их из объекта воздухом и другими газами с последующим поглощением соответствующими реактивами. На поглощении реактивами основано изолирование газообразных ядов и из самого воздуха. В воздухе в виде паров и пыли могут быть и все другие *жидкие и твердые* вещества, но они рассматриваются в соответствующих местах предыдущих групп.

Обыкновенно вещества последней группы отыскиваются при соответствующих запросах судебноследственных органов или при указаниях на необходимость этого исследования в предварительных сведениях, в протоколах вскрытия и других актах.

Таким образом, изолирование ядов чаще всего сводится: 1) к перегонке объекта с водяным паром; 2) к разрушению органических веществ; 3) к извлечению подкисленным алкоголем; 4) к извлечению водой.

Принцип
вещества
нитробенз
этих веще
щих веще
де, в при
каждое и
гость сво
чае воды)
давления
смесь за
упругост
вещество
низкой те
ности. По
но удобн
температу
тетраэтил
ческих об
и т. д.), н
образом с
Связь
декулярны

где: n_1 и n_2
 W_1 и W_2
 M_1 и M_2
 R_1 и R_2
Несколько
ты, фенолы
паров котор

СПЕЦИАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПЕРЕГОНКА С ВОДЯНЫМ ПАРОМ

Принцип перегонки с водяным паром: если два каких-нибудь вещества нерастворимы друг в друге (например, толуол и вода, нитробензол и вода, дихлорэтан и вода), то упругость пара этих веществ будет равна сумме упругостей паров, составляющих веществ, т. е. упругость паров веществ, нерастворимых в воде, в присутствии воды заметно не изменяется. При нагревании каждое из веществ, входящих в состав смеси, увеличивает упругость своих паров независимо от другого вещества (в нашем случае воды). Когда упругость пара смеси будет равна атмосферному давлению (точнее, превысит его на бесконечно малую величину), смесь закипит, и оба вещества начнут перегоняться. Так как сумма упругостей паров обоих веществ равна давлению атмосферы, каждое вещество, входящее в состав смеси, будет перегоняться при более низкой температуре, чем каждое составляющее вещество в отдельности. Поэтому изолирование перегонкой с водяным паром особенно удобно для таких веществ, которые кипят при очень высокой температуре или разлагаются при температуре кипения (например, тетраэтилсвинец). При перегонке с водяным паром судебнохимических объектов (внутренние органы трупов, пищевые продукты и т. д.), кроме того, достигается изолирование вещества (главным образом органического) из массы объекта.

Связь между упругостью пара того или иного вещества и молекулярным весом выражается уравнением:

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{\frac{W_1}{M_1}}{\frac{W_2}{M_2}} \quad \frac{P_1}{P_2} = \frac{W_1 M_2}{W_2 M_1},$$

где: n_1 и n_2 — числа молей;

W_1 и W_2 — вес органического вещества и воды в дистилляте;

M_1 и M_2 — соответствующие молекулярные веса;

P_1 и P_2 — соответствующие упругости паров.

Несколько сложнее закономерности для таких веществ (кислоты, фенолы, амины), которые смешиваются с водой и на упругость паров которых вода оказывает влияние. Здесь более летучи с вода-

ным паром вещества с большим молекулярным весом и более высокой температурой кипения, чем низшие члены гомологического ряда.

Наконец, многие вещества образуют с водой нераздельные смеси, кипящие при постоянной температуре; температура кипения этих смесей ниже температуры кипения воды (например, толуол: температура его кипения $110,7^{\circ}$, а температура нераздельно кипящей смеси его с водой $84,1^{\circ}$). Из интересующих нас веществ дают нераздельно кипящие смеси¹ следующие вещества.

№ п/п	Вещества, образующие смесь с водой, кипящую при постоянной температуре	Температура кипения в градусах	Температура кипения смеси в градусах	Процент воды в смеси
1	Изоамиловый спирт	131	95,15	49,6
2	Толуол	110,8	84,1	13,4
3	Этиловый спирт	78,3	78,15	4,43
4	Четыреххлористый углерод . .	76,75	66	4,1
5	Сероуглерод	46,25	42,6	3,0
6	Хлороформ	61,2	56,1	2,5
7	Метиловый спирт	64,7	Постоянно кипящей смеси не дает	
8	Этиленгликоль ✓. <i>А. В. С. С.</i>	197,4		
9	Бензол	80,2	69,25	8,83
10	Фенол	182,0	99,6	90,8
11	Анилин	184,25	75,0	81,8

Исследуемый объект (твердые вещества, внутренние органы трупов и пр.) предварительно измельчают, изрезают и смешивают с дистиллированной водой до густоты кашицы, помещают в круглодонную колбу соответствующего размера, горло которой закрывают *новой корковой* пробкой с двумя отверстиями. Через одно из отверстий проходит длинная трубка почти до дна колбы, снаружи согнутая под прямым углом для соединения при помощи каучуковой трубки с парообразователем («в стык», без прохождения пара по каучуку; это правило должно соблюдаться далее при всех соединениях стеклянных трубок каучуком). Через другое отверстие пробки проходит стеклянная трубка, оканчивающаяся под пробкой, идущая вверх на 4—5 см, загнутая затем вниз в виде буквы «П» и соединенная с расширением внутренней трубки нисходящего холодильника при помощи корковой пробки (везде новые пробки) (рис. 5).

¹ Материалом послужили: 1. Краткий справочник химика под редакцией проф. Б. В. Некрасова, 1948. 2. Техническая энциклопедия, Справочник физических и химических величин, т. VI, 1948. 3. Analytical chemistry, August 1947, Table of Azeotropes and Nonazeotropes.

Для больш
шей поверх
ников или
рядами вда
флегматоров
маленькую
но вставлят
пробки с не

бочки, снаб
вторую кол
запирающе
колбочки Ф
Когда к
и части пр
ной или щ

Последн
кислотами, в
ная кислота

(H — C ≡

или сернокис
цессов гниени

Приемни
вания сини

Для большего охлаждения вследствие увеличения охлаждающей поверхности целесообразно применение шариковых холодильников или холодильников, внутренние трубки которых покрыты рядами вдавлений внутрь, как это делается на одном из видов дефлегматоров. Нижний конец холодильника опускается в приемник, маленькую эрленмейеровскую колбочку или склянку. Целесообразно вставлять нижний конец холодильника при помощи корковой пробки с небольшим боковым отверстием в ней почти до дна кол-

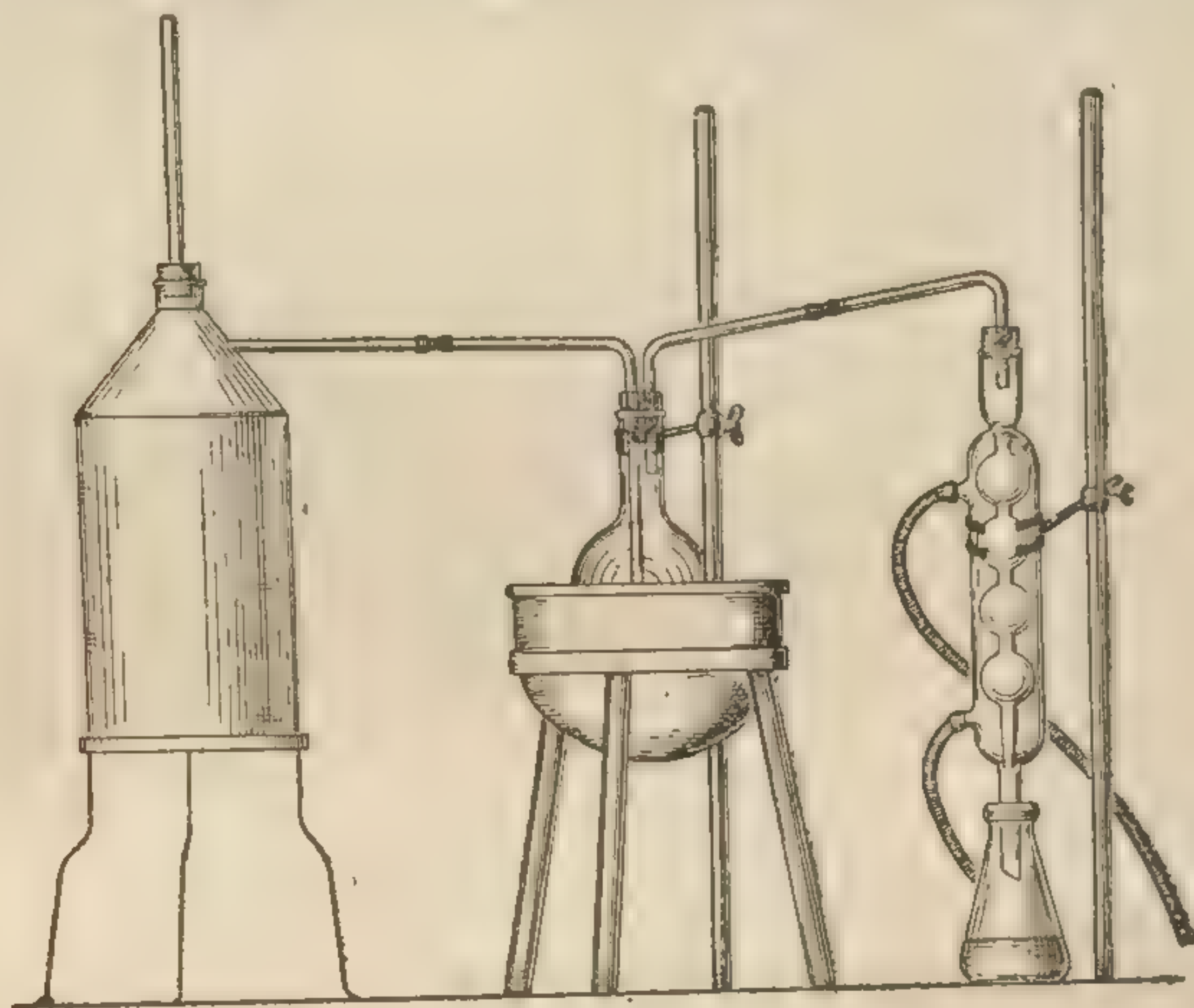
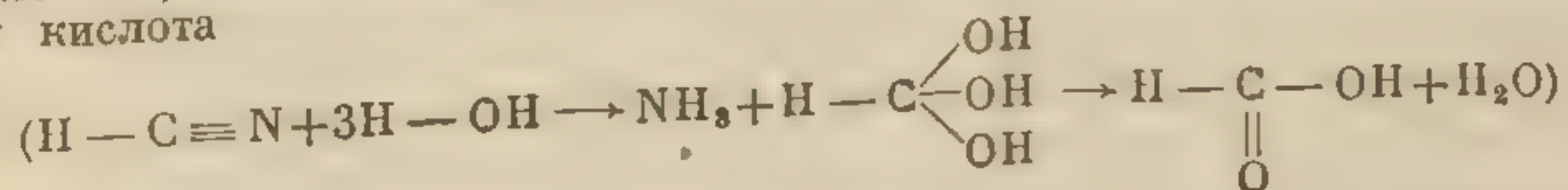


Рис. 5. Перегонка с водяным паром.

бочки, снабженной отводящей трубочкой, конец которой опущен во вторую колбочку или пробирку с небольшим количеством воды, запирающей отверстие трубочки. В качестве приемника удобны и колбочки Фольгарда с боковой отводящей трубочкой.

Когда колба с объектом поставлена в холодную водяную баню и части прибора соединены, объект слабо подкисляют виннокаменной или щавелевой кислотой.

Последние выбраны как кислоты, слабее сравнительно с минеральными кислотами, во избежание возможности гидролиза таких веществ, как синильная кислота



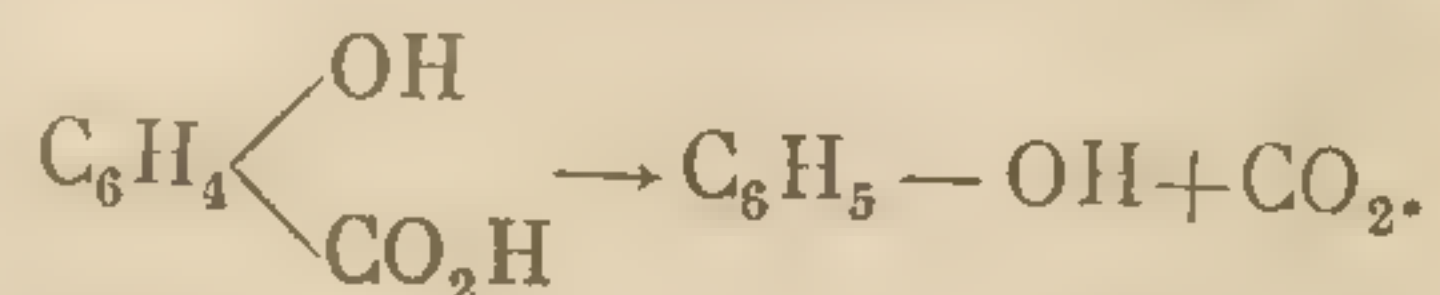
или сернокислые эфиры фенолов, образующиеся в организме вследствие процессов гниения в кишечнике ($\text{C}_6\text{H}_5 - \text{SO}_3\text{H} + \text{HOH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{SO}_3\text{H}_2$) и т. д.

Приемников заготавливают четыре-пять. Во избежание улетучивания синильной кислоты в первый приемник помещают 2—4 мл

5% раствора едкого натра. Когда все готово, нагревают водяную баню, содержащую колбу с объектом, и пропускают через объект водяной пар. Парообразователь, не соединенный с прибором, нагревают раньше: при начале опыта его присоединяют к прибору.

Парообразователем может быть или специальный цилиндрический металлический сосуд, или стеклянная колба, закрытая корковой пробкой с двумя трубками: короткой — для отвода пара и длинной, доходящей до дна парообразователя и поднимающейся вверх, например, на 1 м (для уравнивания давления).

Пропускание готового пара вместо образования его в самой колбе с объектом из прибавленной воды важно потому, что при пропускании пара колбу с объектом можно нагревать (чтобы пары не сгущались) на водяной бане, тогда как образование пара в самой колбе требовало бы нагревания на голом огне или на масляной бане (во всяком случае при температуре выше 100°). Это могло бы вести к разложению веществ на стенках колбы выше уровня воды. Так, в одном случае при перегонке на голом огне объекта, содержащего салициловую кислоту, в дистилляте была найдена карболовая кислота (фенол):



Существуют также указания на возможность образования при подгорании белковых веществ следов синильной кислоты.

Перегонку регулируют, изменяя нагревание парообразователя. В общем она должна быть по возможности медленной.

Когда в приемнике соберется 2—5 мл дистиллята (объемы отмечают восковым карандашом непосредственно на приемниках или простым карандашом на полосках бумаги, наклеенных на стекле колбочки, склянки), приемник меняют, собирая в последующие по 25—50 мл дистиллята. При качественных исследованиях продукта перегонки в большинстве случаев достаточно собрать 50 мл дистиллята во второй приемник.

Первую порцию дистиллята испытывают целиком только на синильную кислоту; последующие порции (или порция) испытываются на нее и на все остальные нижеперечисленные вещества.

При нахождении какого-либо вещества испытывают на него все дальнейшие полученные порции и даже продолжают перегонку, собирая новые порции до тех пор, пока дистиллят не перестанет давать соответствующих реакций.

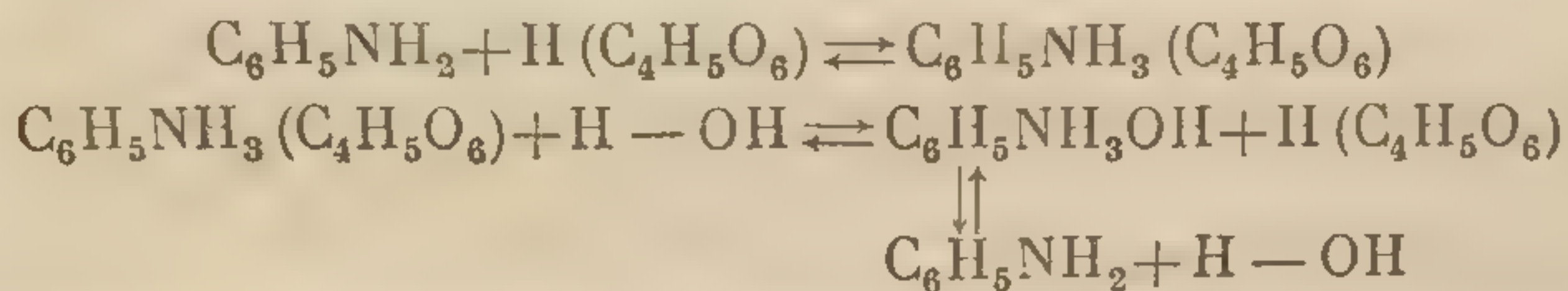
Такой прием имеет большое значение для последующего количественного определения, для которого обыкновенно перегонку приходится делать снова.

Из ядовитых веществ в дистиллят переходят:

- 1) синильная кислота,
- 2) хлороформ,
- 3) гидрат хлорала,

- 4) хлористый этилен и трихлорэтилен,
- 5) четыреххлористый углерод,
- 6) сероуглерод,
- 7) формальдегид,
- 8) метиловый спирт,
- 9) этиловый спирт,
- 10) амиловый спирт (сивушное масло),
- 11) следы этиленгликоля (при испытании на последний перегоняют 0,5 — 1 л жидкости),
- 12) бензол,
- 13) нитробензол,
- 14) анилин,
- 15) фенолы,
- 16) желтый фосфор.

Несмотря на наличие в колбе с объектом кислоты, образующей с анилином соль, анилин гонится с водяным паром, так как полученная соль анилина легко гидролизуется



и анилин улетучивается с водяным паром, вследствие чего гидролиз делается необратимым.

При гниющих внутренних органах трупов дистиллят из кислого раствора часто имеет *щелочную* реакцию, так как образующиеся при гниении амины хотя и дают соли с виннокаменной кислотой, но соли эти подвергаются гидролизу, а свободные амины удаляются с водяным паром и переходят в дистиллят.

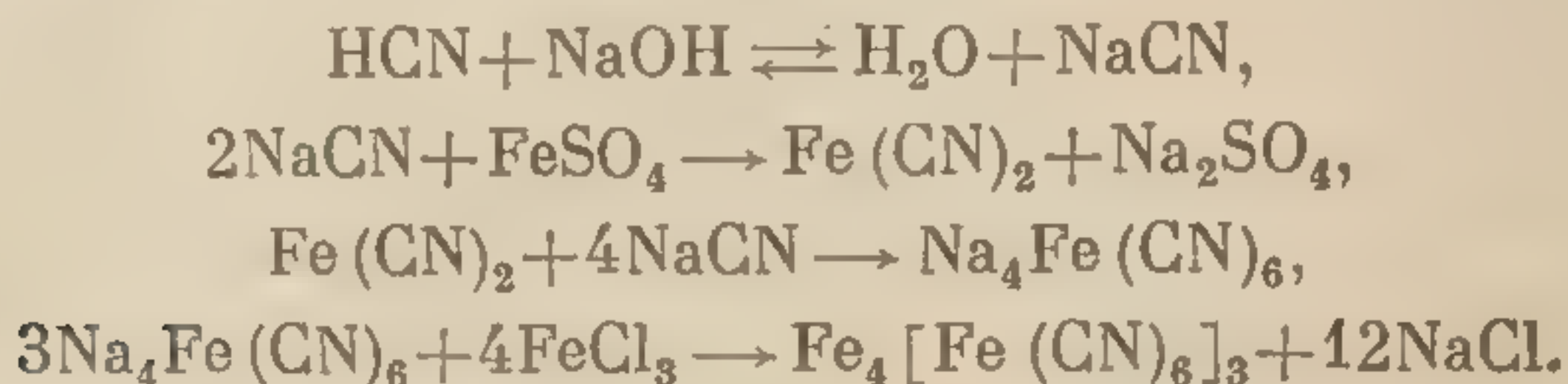
СИНИЛЬНАЯ КИСЛОТА (ЦИАНИСТЫЙ ВОДОРОД)

Реакции и общий ход открытия. Из реакций на синильную кислоту только образование *берлинской лазури* имеет значение судебного химического доказательства.

К первой порции дистиллята (и к частям от последующих) прибавляют едкого натра (если он не был ранее добавлен в приемник) до резко щелочной реакции, далее — по 1—4 капли раствора сернокислой соли закиси железа (FeSO_4) и такие же количества раствора хлорного железа (FeCl_3), тщательно взбалтывают и подкисляют разведенной (10%) соляной кислотой до *слабокислой* реакции на лакмус. Избыток кислоты, как показывают многочисленные наблюдения, замедляет и мешает осаждению берлинской лазури при малых количествах синильной кислоты (сравни также с действием избытка соляной кислоты на осаждение кремнекислоты из щелочных солей). В зависимости от количества HCN появляется синий осадок или синее окрашивание, при малых количествах — сине-зеленое

и даже зеленое окрашивание (избыток хлорного железа: желтый цвет + синий = зеленый цвет); при еще меньших количествах окрашивание и осадок могут появиться спустя 24—48 часов, причем для удобства наблюдения колбочка с реакционной смесью ставится для сравнения на белую бумагу рядом с дестиллятом, к которому не были добавлены реактивы. Заключение о нахождении (синий осадок или синее окрашивание) или ненахождении (отсутствие осадка и окрашивания) синильной кислоты делается лишь по истечении 48 часов. Понятно, при появлении значительного синего осадка можно тотчас говорить о нахождении HCN.

Ход реакции можно представить так:



Отстоявшаяся и отфильтрованная берлинская лазурь может быть запаяна в стеклянную трубочку и представлена судебно-следственным органам в качестве вещественного доказательства. Чувствительность реакции образования берлинской лазури 0,02 мг в пробе через 48 часов^{1,2}.

Количественное определение синильной кислоты. Для количественного определения синильной кислоты известную часть объекта (внутренние органы и пр.) подвергают очень медленной перегонке с водяным паром до тех пор, пока не отгонится вся синильная кислота (предыдущее качественное испытание, как выше описано, даст указания, на какой порции дестиллята можно остановиться). В приемники (два или три, соединенные последовательно наподобие промывных склянок) при *весовом* определении помещается раствор нитрата серебра (1 : 20). По окончании перегонки содержимое приемников, помутневшее от AgCN, сливается (приемники ополаскиваются дестиллированной водой), подкисляется азотной кислотой, отстаивается, как обычно, фильтруется; осадок промывается, вместе с фильтром прокаливается во взвешенном фарфоровом тигле до постоянного веса и взвешивается (металлическое серебро).

При наличии сероводорода осадок цианида серебра имеет серый или черный цвет³ (примесь Ag₂S). В этом случае отфильтрованный

¹ По определению А. Ф. Рубцова.

² По Кольтофу чувствительность повышается (определяется также 0,02 мг на 10 мл), если к 10 мл испытуемой жидкости вместо NaOH прибавить 10 капель раствора карбоната и бикарбоната натрия (8 г Na₂CO₃ и 8 г NaHCO₃ на 100 г воды), сильно взболтать, оставить стоять 1/2—1 1/2 часа, затем подкислить.

³ Восстанавливающие вещества при щелочной реакции дестиллята (см. Перегонка с водяным паром, стр. 57), вызывая выделение металлического серебра, делают невозможным такое количественное определение.

осадок прямо в
ворающего су
лотой и с вып
сано выше.

При исслед
содержащих
ным дополнен

При исслед
объектов, нап
можно примен
определенное
количества си
ям, берется 0,
приемников сл
дой до метки, с
деленный объе
подкислении а
ром роданида

К о л о р и

Источники

синильной ки
встречаются п
время путь п
мастеров-сере
ных цианисты
ниям; цианид
источником о
дезинфекции.

В настоя
сплав») помещ
в котором про
и влага возду

Применяю
пористыми т
бумага, посте
ние («циклон»

Для пред
слизистую по
кислоты и др

Цианиды н
ские — чаще
плексных сол
Na₂Fe(CN)₆.

Органичес
козид амидал
ний, преимун
и бывал источ
чительно мень

Осадок прямо на фильтре обрабатывают избытком аммиака, не растворяющего сульфида серебра. Фильтрат подкисляют азотной кислотой и с выпавшим осадком цианида серебра поступают, как описано выше.

При исследовании разлагающихся внутренних органов трупов, содержащих сероводород, весовое определение с вышеприведенным дополнением является единственно возможным.

При исследовании свежих внутренних органов трупов и других объектов, например, вишневого и горькоминдальных водок и пр., можно применять и *титрование*. Для этого в приемник помещается определенное количество 0,1 н. раствора AgNO_3 (при очень малых количествах синильной кислоты, что видно по качественным реакциям, берется 0,01 н. раствор). По окончании перегонки содержимое приемников сливается в измерительную колбу, разбавляется водой до метки, отстаивается, фильтруется через сухой фильтр и определенный объем по добавлении индикатора (железных квасцов) и подкислении азотной кислотой титруется 0,1 н. (или 0,01 н.) раствором роданида аммония.

К о л о р и м е т р и ч е с к о е о п р е д е л е н и е см. стр. 62.

Источники отравлений и химико-токсикологическое значение синильной кислоты. Из цианидов в судебнохимической практике встречаются цианиды калия и натрия. В России в дореволюционное время путь получения цианида калия очень часто начинался от мастеров-серебреников. Применение в гальванопластике комплексных цианистых солей серебра, золота и т. д. часто вело к отравлениям; цианид натрия применяется в металлургии. Иногда бывало источником отравлений применение цианида натрия (калия) для дезинфекции.

В настоящее время для дезинфекции цианид натрия («циансплав») помещают на железные противни и ставят в помещение, в котором производят дезинфекцию; при этом угольный ангидрид и влага воздуха выделяют HCN .

Применяют также и жидкую HCN , адсорбированную твердыми пористыми телами, как инфузорная земля («кизельгур») или бумага, постепенно его отдающими в дезинфицируемое помещение («циклон»).

Для предупреждения смещения прибавляют раздражающие слизистую носа вещества, как хлорпикрин, эфир бромуксусной кислоты и др. (циклоны В, С).

Цианиды калия и натрия представляют собой белые, технические — чаще серобурые куски, содержащие иногда примесь комплексных солей железа $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ или $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$.

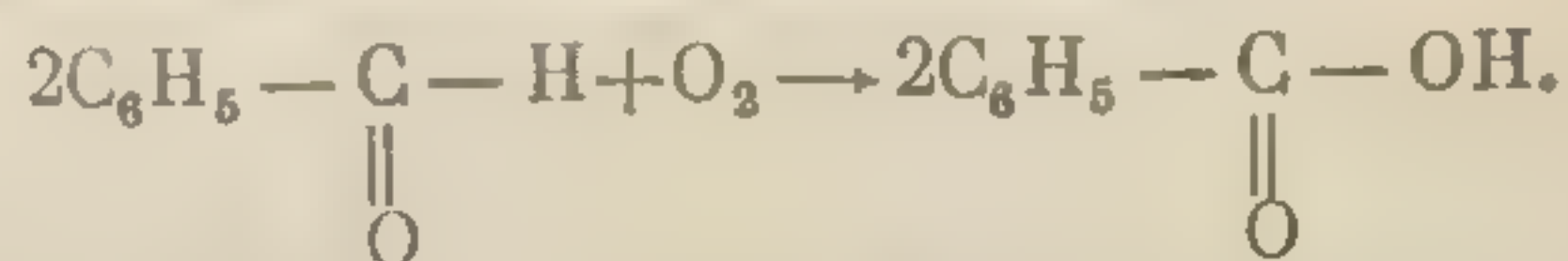
Органическим производным синильной кислоты является глюкозид амигдалин, распространенный в семенах розовцветных растений, преимущественно в горьком миндале, который неоднократно и бывал источником отравлений, особенно у детей. Затем в значительных количествах амигдалин находится в абрикосо-

вых косточках, в косточках вишни, в листьях лавровишни, в листьях *Amgdalus napa*, растущего на Украине¹, и т. д.

При разложении амигдалина, распространенного в семенах растений, под влиянием фермента *эмульсина*, а также фермента бактерий и при кипячении с кислотами происходит распад амигдалина с образованием синильной кислоты, бензойного альдегида и двух молекул виноградного сахара.

Такое разложение обуславливает нахождение HCN и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ в горькоминдальной воде (*Aqua amygdalarum amararum*); ранее HCN находили в горькоминдальном масле² (бензойном альдегиде).

Для доказательства отравлений этими органическими препаратами мутный дистиллят по открытии HCN извлекают в делительной воронке эфиром. По испарении эфирной вытяжки при комнатной температуре на часовом стекле остаются светложелтые маслянистые капли бензойного альдегида с резким горькоминдальным запахом. Оставленные на воздухе капли переходят в кристаллическую бензойную кислоту вследствие окисления:

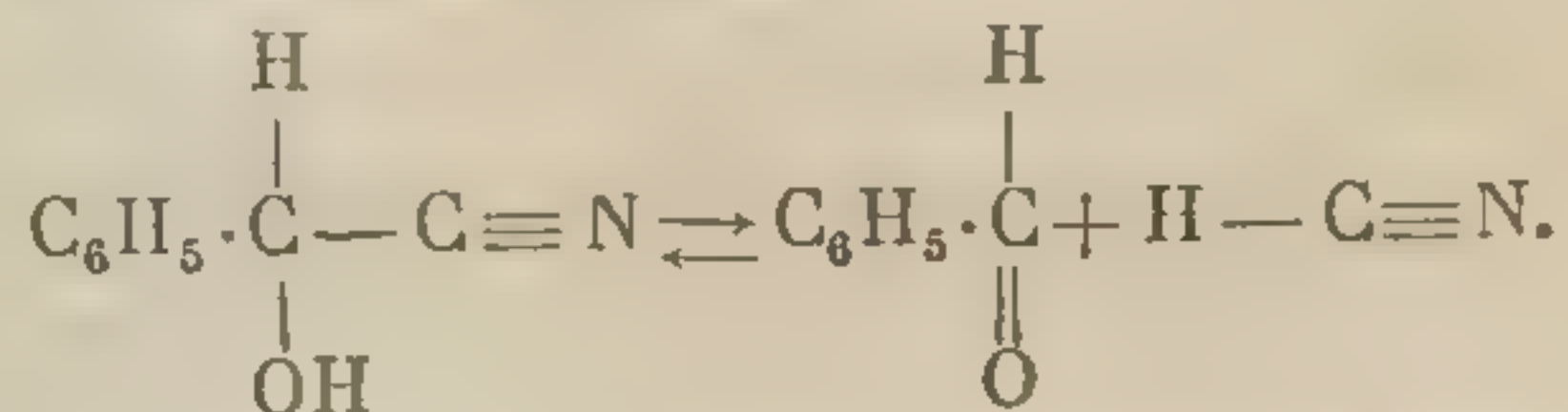


Бензойную кислоту помещают на часовое стекло, покрывают другим стеклом, которое охлаждают затем куском мокрой фильтровальной бумаги. Нижнее стекло осторожно нагревают. При этом на верхнем охлаждаемом стекле получается налет игольчатых кристаллов (температура плавления $120-121^\circ$).

При наличии бензойного альдегида дистиллят по осаждению нитратом серебра сохраняет резкий горькоминдальный запах.

Разложением амигдалина обуславливается нахождение синильной кислоты в вишневых и горькоминдальных ликерах и водках.

В них большая часть синильной кислоты находится в виде диангидрина в равновесии с ней:



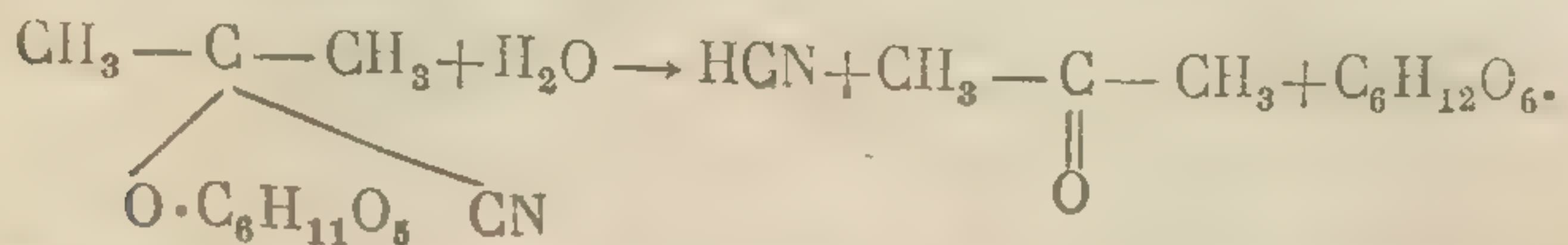
Для открытия в таких продуктах синильной кислоты их сначала подщелачивают, оставляют на четверть часа, подкисляют и перегоняют.

¹ Д. Поляков, Советская ветеринария, № 4, 59, 1940.

² В настоящее время горькоминдальное масло готовят из толуола:



Некоторые виды семян фасоли (*Phaseolus lunatus*) содержат глюкозид фасеолюнатин, распадающийся на сицильскую кислоту, ацетон и глюкозу:



Глюкозид подобного же строения находится в семенах льна — линамарин. Поэтому льняные жмыхи могут содержать незначительные количества HCN.

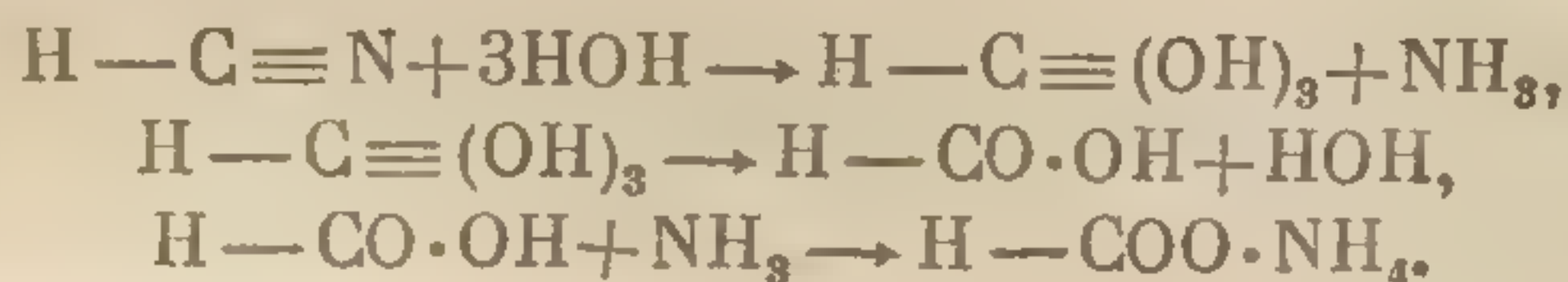
Повидимому, в зависимости от условий произрастания, количество глюкозида, дающего при разложении HCN, может увеличиваться и обуславливать случаи отравления скота, вскармливаемого льняными жмыхами (выжимками семян, получаемых при приготовлении масла).

При горении целлулоида образуется спильная кислота.

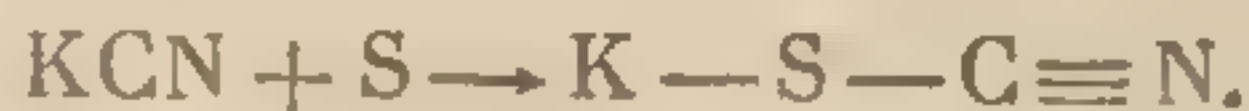
Следы синильной кислоты находятся в табачном дыме.

Синильная кислота сравнительно очень нестойка. Целый ряд факторов вызывает ее уничтожение.

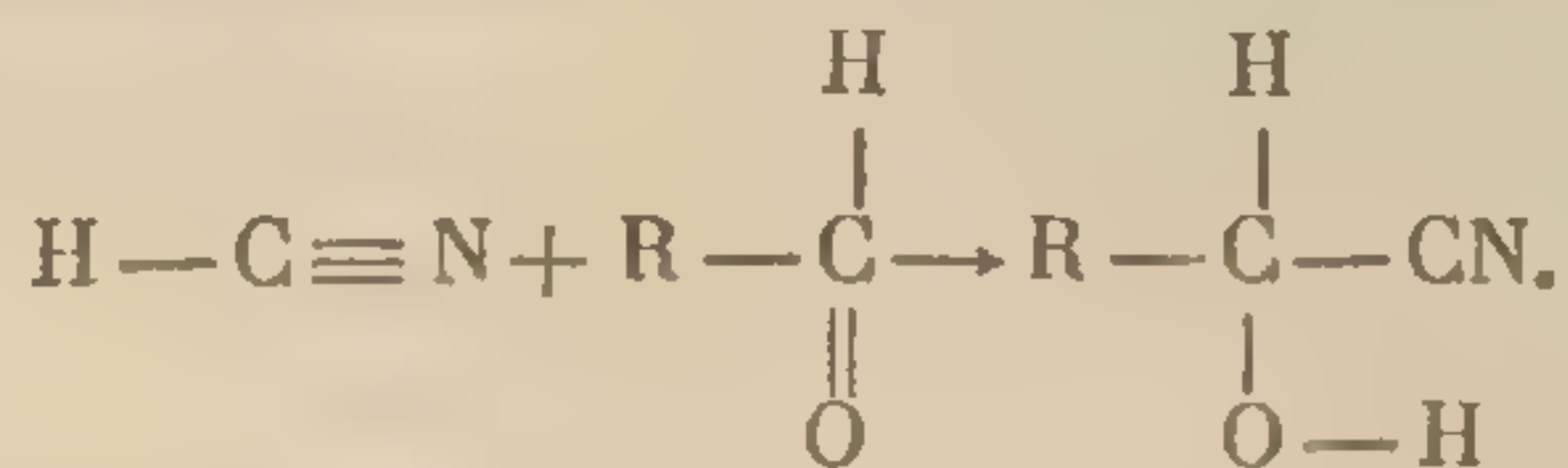
1. Гидролиз:



2. Образование роданида:



3. Соединение с веществами, реагирующими, как альдегиды (например, простые сахара):



Были случаи, когда препарат «цианистого калия», доставленный как орудие замышляемого отравления, оказывался карбонатом калия, следовательно, могло иметь место покушение с негодными средствами:



Свободная синильная кислота далее или улетучивается, или гидролизуется (как приведено выше).

В общем же сохранение синильной кислоты в разлагающемся объекте (внутренних органах трупов, остатках пищи) зависит от количества ее и степени гниения (разложения) объекта.

Аутенрих в опытах смешения внутренних органов с цианидом калия наблюдал спустя 60 дней сохранение 40% прибавленного количества его (в этих случаях само добавление цианида калия, видимо, противодействовало гниению). Есть и другие указания на длительность сохранения KCN. В ряде случаев наблюдалось более раннее уничтожение синильной кислоты.

Открытие синильной кислоты в воздухе промышленных предприятий. При применении цианидов (KCN и NaCN) в производстве в воздухе рабочих помещений может содержаться синильная кислота как продукт действия воды (гидролиз), а также действия угольного ангидрида воздуха на ее соли.

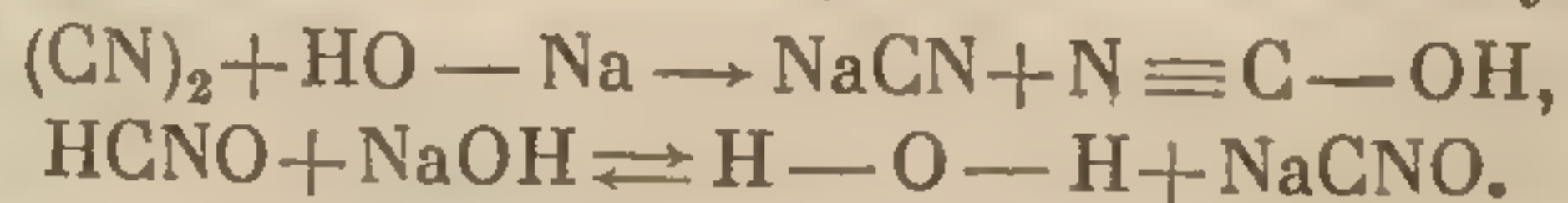
Для первоначального ориентировочного испытания на присутствие в воздухе синильной кислоты можно пользоваться бумажками, смоченными гваяковой настойкой и раствором сульфата меди или щелочным раствором фенолфталеина (см. Предварительные испытания, стр. 45).

При основном испытании через смесь едкой щелочи и сернокислой соли закиси железа просасывают 100—200 л воздуха при помощи аспиратора или пылесоса.

Для качественного испытания в поглотительные склянки помещается 5% раствор едкого натра с добавлением нескольких капель железного купороса (FeSO_4).

По просасывании воздуха содержимое поглотительных склянок (каждой отдельно) слабо подкисляют разведенной соляной кислотой и наблюдают появление синего осадка или окрашивания (берлинской лазури). В случаях, когда ни то, ни другое тотчас же не появляется, жидкости оставляют на 1—2 суток, и по прошествии их делают окончательное заключение (см. реакцию образования берлинской лазури, стр. 57).

Наряду с синильной кислотой, во многих производствах (например, в литейных мастерских, в газовом производстве и пр.) образуется дициан [аналог галогенов — $(\text{CN})_2$]. При действии щелочей он переходит в цианистую и циановокислую соль:



Образование из дициана цианида обуславливает для него все реакции, какие мы рассмотрели для синильной кислоты.

Количественное (колориметрическое) определение синильной кислоты в воздухе

Определение KCN в воздухе пикратным способом¹. Этот метод основан на том, что в слабо щелочном растворе пикрата при наличии цианистого водорода образуется соль изопурпуровой кислоты красного цвета.

¹ Описание определения принадлежит М. В. Нифонтовой.

В тр
307) нал
дуемый

А н
рут по 5
пробир
жит 0,0
0,002 м
дую про
Затем в
лоду ра
ную ба
привют
ное окр

Бол
синиль
пригото
свою оч
рования
способо
хлороф

Избе
ного ста
синиль
кого-ли
и тону

Для
пригото
стоянно
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
ства жи
и помен
ках дол

0,07 мл
0,10 »
0,16 »
0,22 »
0,30 »
0,60 »
1,50 »
3,50 »

Ну
5% рас
насыще
проба
метрич
туре 70
пробы

В три газовых поглотителя Института имени Обуха (см. стр. 307) наливают по 10 мл 5% раствора Na_2CO_3 . Пропускают исследуемый воздух со скоростью 30 л в час.

А п а л и з. Из каждого поглотителя в отдельные пробирки берут по 5 мл пробного раствора. Одновременно в колориметрические пробирки разливают стандартный раствор KCN или NaCN (содержит 0,01 мг HCN в 1 мл) в количествах от 0,2 мл (соответствует 0,002 мг) до 1 мл (0,01 мг) с интервалом в 0,1 мл, добавляя в каждую пробирку до объема 5 мл поглотительный раствор (5% Na_2CO_3). Затем в стандарт и пробы прибавляют по 1 мл насыщенного на холоду раствора пикриновой кислоты. Ставят на 5 минут на водяную баню при температуре 70—80° и после охлаждения колориметрируют. Этой реакции мешают восстановители, вызывающие красное окрашивание, подобное HCN.

Большим затруднением при колориметрическом определении синильной кислоты является нестойкость стандартных растворов, приготовленных из цианидов калия или натрия. Это требует в свою очередь всегда свежих растворов из основного концентрированного раствора, титр которого устанавливается объемным способом по нитрату серебра или подометрически при индикаторе хлороформе.

Избежать затруднений можно только путем замены естественного стандартного раствора, приготовляемого из щелочных солей синильной кислоты, искусственным стандартным раствором из какого-либо вещества, которое дает окрашивание, сходное по цвету и тону с получаемым из естественного стандартного раствора.

Для этой цели искусственный стандартный раствор можно приготовить из перекристаллизованного и высушенного до постоянного веса бихромата калия. Отвешивается точно 5 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и растворяется в 100 мл воды. Соответствующие количества жидкости берутся затем пипеткой, градуированной до 0,01 мл, и помещаются в колориметрические пробирки. Жидкости в пробирках доливаются водой до 6 мл, при этом получается, что

0,07 мл 5% раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (в 6 мл H_2O) соответствует						0,002 мг HCN.
0,07	мл	5%	раствора	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	(в 6 мл H_2O)	соответствует 0,002 мг HCN.
0,10	»	5%	»	»	» 6 » »	0,004 » »
0,16	»	5%	»	»	» 6 » »	0,006 » »
0,22	»	5%	»	»	» 6 » »	0,008 » »
0,30	»	5%	»	»	» 6 » »	0,010 » »
0,60	»	5%	»	»	» 6 » »	0,015 » »
1,50	»	5%	»	»	» 6 » »	0,020 » »
3,50	»	5%	»	»	» 6 » »	0,030 » »

Нулевая или контрольная проба готовится из 5 мл 5% раствора карбоната натрия (поглотительный раствор) и 1 мл насыщенного на холоду раствора пикриновой кислоты. Нулевая проба вместе с испытуемыми растворами, переведенными в колориметрические пробирки, нагревается на водяной бане при температуре 70—80° в течение 5 минут. По охлаждении (через 5—6 минут) пробы сравниваются с искусственной стандартной шкалой, приго-

товленной, как указано выше; окрашенный слой рассматривается при этом сверху вниз. Цвет, тон и интенсивность окраски естественной стандартной шкалы совпадают с искусственной шкалой. В количествах выше 0,01 мг HCN естественная шкала становится несколько темнее, что, однако, не мешает определению, так как разница в окраске между соседними колориметрическими пробирками достаточно велика. Через 1½—2 часа после появления окраски естественная стандартная шкала становится заметно интенсивнее искусственной.

Определение HCN в воздухе родановым способом¹. Метод основан на перевождении цианида в роданид.

В три газовых поглотителя с 10 мл 5% раствора Na₂CO₃ пропускают псследуемый воздух со скоростью 30 л в час (не больше).

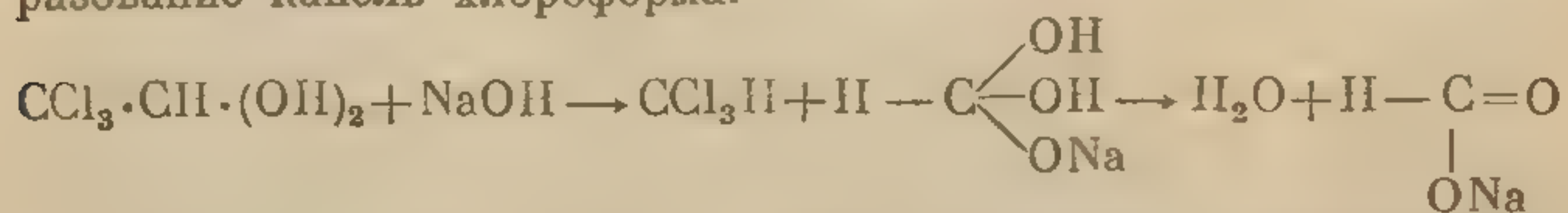
К 5 мл пробного раствора, взятого из каждого поглотителя отдельно, прибавляют по 1 мл 1% раствора тетратионата, 5 капель 10% NH₄OH и смесь выдерживают 5 минут на водяной бане при 50—55°.

Для получения тетратионата смешивают измельченный гипосульфит с эквивалентным количеством также измельченного иода, взятого в незначительном избытке; смесь растирают с минимальным количеством воды до получения сиропообразного раствора, из которого тетратионат осаждают этиловым спиртом, взятым в количестве, в несколько раз превышающем объем раствора; осадок отсасывают и промывают на фильтре спиртом; из него готовят 1% водный раствор тетратионата.

По остывании прибавляют 2 мл 4 н. раствора HNO₃ и 5 капель 1 н. раствора FeCl₃. Через 5 минут колориметрируют, сравнивая пробы со стандартной шкалой, приготовленной совершенно одинаково и одновременно с пробами (стандартный раствор KCN или NaCN содержит 0,01 мг HCN в 1 мл). Присутствие ацетатов, сульфитов, нитритов мешает определению.

ХЛОРОФОРМ CCl₃H, ГИДРАТ ХЛОРАЛА CCl₃·CH(OH)₂ И ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫЙ УГЛЕРОД CCl₄

Реакции и общий ход открытия. При больших количествах хлороформа (что встречается редко) в дистилляте заметны капли хлороформа и ощущается его запах. При больших количествах гидрата хлорала (также редкие случаи) прибавление едкой щелочи и очень слабое нагревание вызывают появление запаха и даже образование капель хлороформа:



Общие реакции хлороформа, гидрата хлорала и четыреххлористого углерода. 1. В небольшом количестве дистиллята растворяют несколько кристаллов резорцина (метадоксибензола), прибавляют

¹ С. С. Гурвиц, Журнал общей химии, т. 1, стр. 34, 1935.

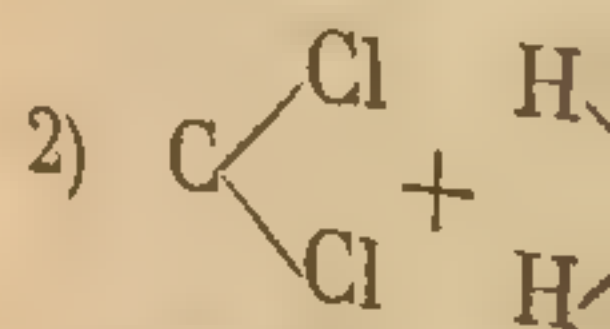
несколько капелек
пящей водяной
вание (с желтым
форма или гидр
флюоресценция.

При большом
ный цвет продук
бую розовую ок
опыт повторяю

Данную реак
аналогов — бро
углерода, дают
кислота (CH₂O₂)
чрезвычайно чувс

2. Часть дес
лями анилина и
коголята натрия
ощущается хара

1)



Для уничтоже
серной кислоты до
процесс, обратный
C₆H₅·N=C+3H

Восстанавли
Эту реакцию

четырёххлорист
3. Часть дес

бирке (еще луч
Жидкость по ох
той и добавляю

лондного сереб
(CHCl₃; CCl₃·CH

Галоидные с
и иодистый мет
того, и не фигу

Предварите
от нитрата сере
Цвет образ
лученными в

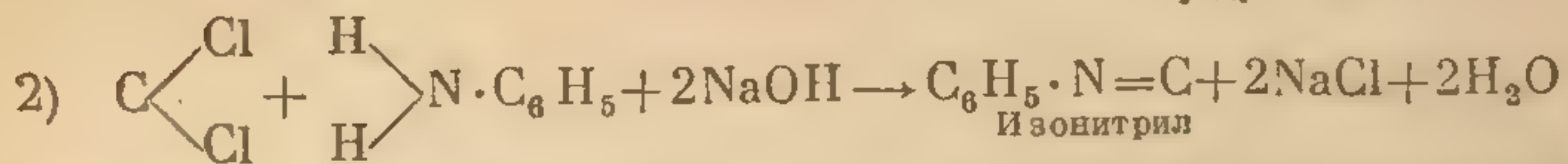
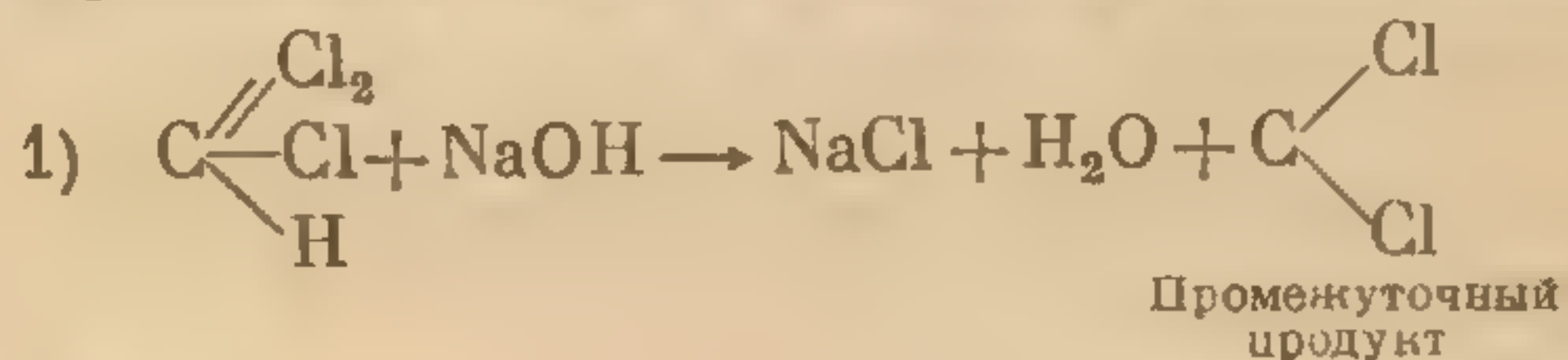
5 Судебная химия

несколько капель раствора едкого натра (10%) и нагревают на кипящей водяной бане — появляется розовое или красное окрашивание (с желтым оттенком), в зависимости от количества хлороформа или гидрата хлорала. Иногда наблюдается желто-зеленая флюоресценция.

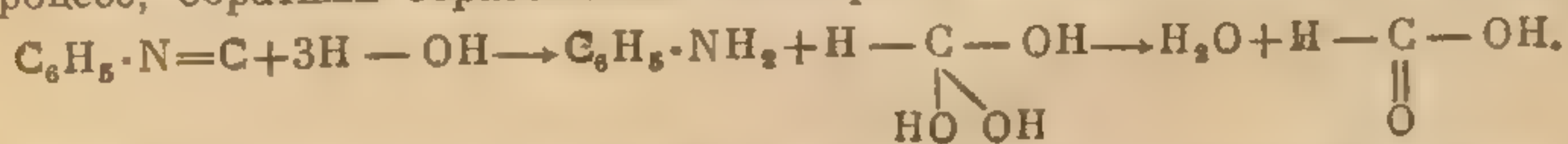
При большом количестве резорцина и избытке щелочи зеленый цвет продуктов окисления резорцина может маскировать слабую розовую окраску. Поэтому при быстром *позеленении* жидкости опыт повторяют, уменьшив количество резорцина.

Данную реакцию, кроме хлороформа гидрата хлорала (и их аналогов — бромформа и гидрата бромала) и четыреххлористого углерода, дают формальдегид (CH_2O — формалин) и муравьиная кислота (CH_2O_2). Поэтому только *отрицательный* результат этой *чрезвычайно чувствительной* реакции имеет *решающее* значение.

2. Часть дистиллята (например, 2—4 мл) кипятят с 1—2 каплями анилина и 10 мл спиртового раствора едкого натра (или алкоголята натрия) до выпадения осадка или мути (NaCl), при этом ощущается характерный, очень неприятный запах *изонитрила*:



Для уничтожения запаха изонитрила следует прибавить разведенной серной кислоты до кислой реакции и прокипятить; происходит гидролиз — процесс, обратный образованию изонитрила:



Восстанавливается анилин и получается муравьиная кислота.

Эту реакцию дают хлороформ, гидрат хлорала, их аналоги и четыреххлористый углерод.

3. Часть дистиллята нагревают с алкоголятом натрия в пробирке (еще лучше — в колбочке с восходящим холодильником). Жидкость по *охлаждению* подкисляют разведенной азотной кислотой и добавляют нитрата серебра. Появление осадка или мути галоидного серебра характерно для летучих галоидных соединений (CHCl_3 ; $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})_2$; CHBr_3 ; CHI_3 , CCl_4 и $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$).

Галоидные соединения, как, например, хлористый, бромистый и иодистый метил и др., *не дают первой и второй реакции*, а кроме того, и не фигурируют у нас в настоящее время в качестве ядов.

Предварительно убеждаются, что сам дистиллят не дает осадка от нитрата серебра (не содержит ионов галогена).

Цвет образовавшегося галоидного серебра сравнивают с полученными в пробирках осадками хлорида, бромиды и иодида

серебра и таким образом решают вопрос о наличии хлорида серебра, следовательно, о возможности наличия хлороформа, гидрата хлорала, четыреххлористого углерода, а также и дихлорэтана.

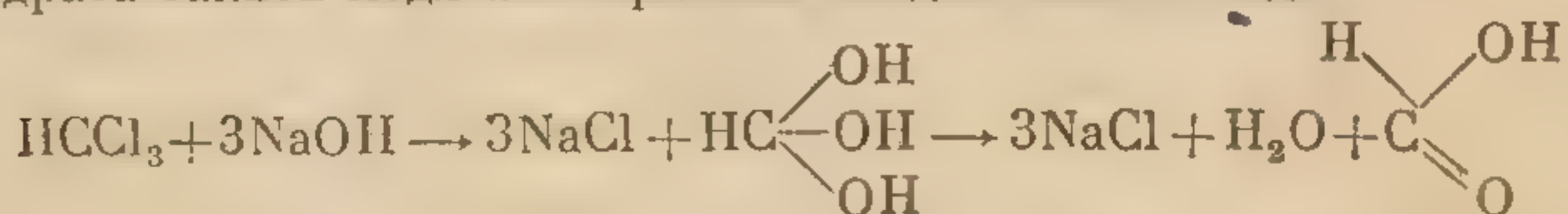
Наличие бромида серебра в связи с вышеописанными двумя реакциями дает указание на присутствие бромформа и гидрата бромала, малодоступных и обыкновенно не фигурирующих в качестве яда.

Получение иодида серебра вместе с положительными результатами первых двух реакций дает указание на *иодоформ*. На его нахождение указывает и *характерный запах*, и получение в дистилляте осадка иодоформа (при микроскопическом исследовании — характерные шестиугольные таблечки, звездочки и т. д.), чем окончательно решается данный вопрос.

Далее, проба на *восстанавливающую* способность дистиллята дает возможность исключить четыреххлористый углерод, ее не дающий.

Случаев смертельных отравлений четыреххлористым углеродом у нас не наблюдалось до Великой Отечественной войны. В 1944 г. был случай отравления людей, пивших четыреххлористый углерод вместо водки (данные Научно-исследовательского института судебной медицины СССР). Возможны и профессиональные отравления CCl_4 (см. Гигиена труда, № 12, 1925).

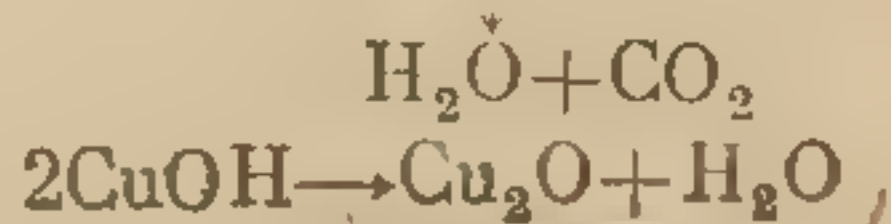
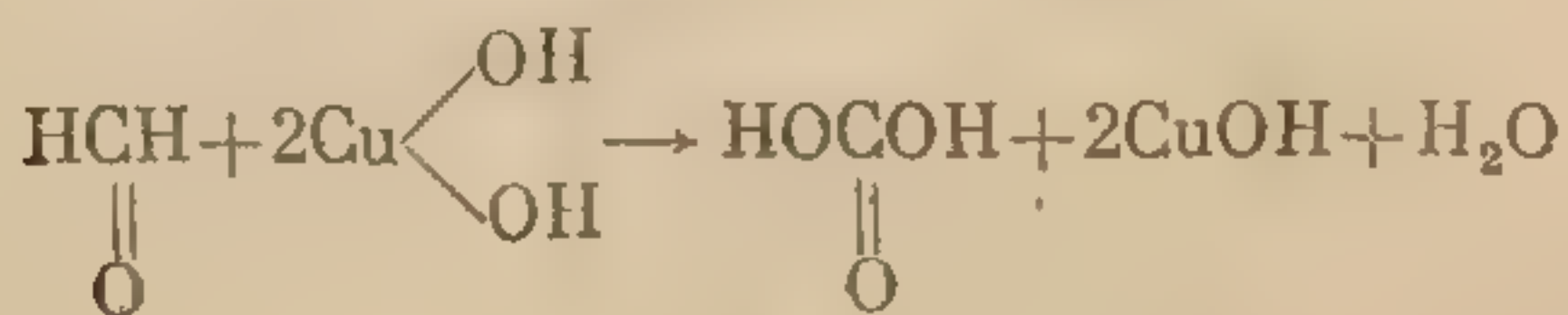
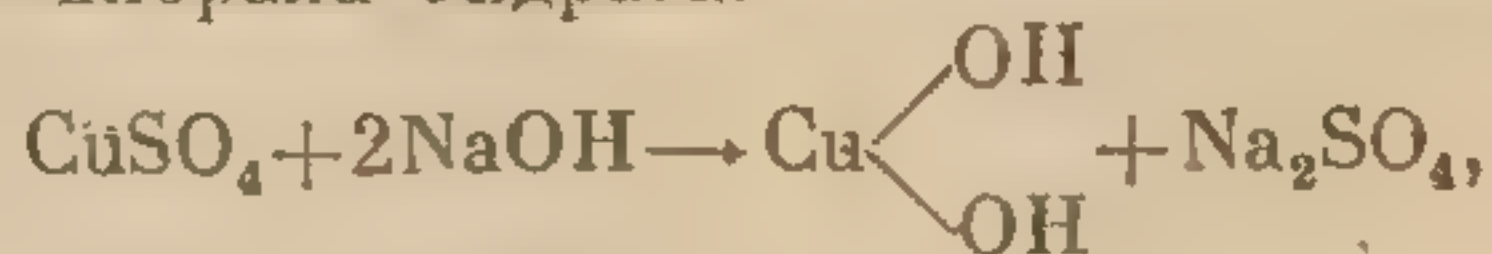
4. Часть дистиллята смешивают с избытком едкого натра, добавляют по каплям раствора сульфата меди (CuSO_4) до начала образования осадка и нагревают до кипения: при наличии хлороформа и гидрата хлорала, а также летучих альдегидов, например, формальдегида, ацетальдегида и т. д., получается желтый осадок: гидрата закиси меди или красный осадок закиси меди.



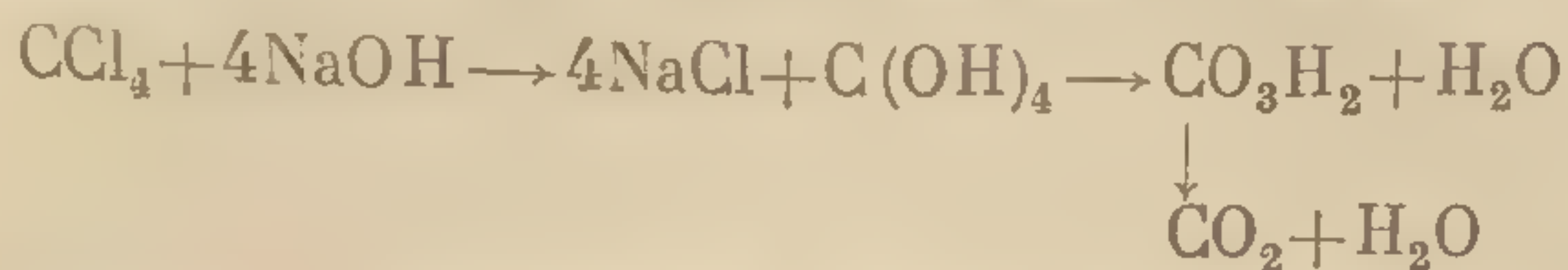
Промежуточным образованием $\text{HC} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$ и CO (при большой кон-



центрации щелочи) и объясняется восстанавливающая способность хлороформа и хлорала гидрата.



Этой реакции не дает четыреххлористый углерод:



Формальдегид, ацетальдегид и другие восстанавливающие вещества исключаются реакцией образования хлорида серебра.

Таким образом, на основании результатов четырех реакций приходят к доказательству наличия хлороформа и гидрата хлорала.

Отличие хлороформа и гидрата хлорала друг от друга. Для отличия хлороформа и гидрата хлорала друг от друга дестиллят извлекают эфиром. Следы остатка по удалении эфира обрабатывают небольшим количеством воды и с раствором производят все вышеописанные реакции. Положительный их результат укажет на наличие гидрата хлорала, представляющего собой твердое тело; хлороформ при этом улетучится с эфиром.

Количественное определение. Дестиллят (перегонку производят до тех пор, пока 1—2 капли не перестанут давать реакции с резорцином и едким натром) помещают в колбу, снабженную восходящим холодильником. Для увеличения охлаждающей поверхности холодильник лучше брать шариковый или с рядом вдавлений на внутренней трубке. Верхний конец холодильника закрывают пробкой с входящей трубкой, нижний конец которой для предохранения от улетучивания следов хлороформа опущен в колбочку со спиртовым раствором щелочи. К дестилляту прибавляют избыток 10% раствора алкоголята натрия и 1 час нагревают на водяной бане¹. По окончании реакции содержимое предохранительной колбочки нагревают, охлаждают и смешивают с дестиллятом. Предварительно несколько капель жидкости из предохранительной колбочки нейтрализуют разведенной азотной кислотой и смешивают с нитратом серебра. При появлении мутн жидкость смешивают с дестиллятом; в противном случае содержимое предохранительной колбочки оставляется. Из дестиллята отгоняют спирт.

Жидкость охлаждают, *осторожно (при охлаждении)* подкисляют *разведенной азотной* кислотой и определяют количество хлора уже в виде иона весовым путем — осажждением нитратом серебра или титрованием по Фольгарду (0,1 н. или 0,01 н. раствором нитрата серебра, смотря по количеству хлороформа или гидрата хлорала). (О количестве хлороформа судят по качественным реакциям.)

При малых количествах гидрата хлорала или хлороформа удобно колориметрическое определение: применение реакции с резорцином и едкой щелочью и сравнение со стандартными растворами, приготовленными из раствора гидрата хлорала. Одновременность проведения реакции со стандартными растворами и испытуемой жидкостью и полное тождество условий для этих реакций гаран-

¹ А. Степанов, К вопросу о количественном определении хлороформа, Фармацевт, 1902.

тируют правильность определения. Предел чувствительности реакции с резорцином — 0,25 мг CHCl_3 в пробе (при нагревании и количестве резорцина 0,1 г в пробе) ¹.

Источники отравлений и токсикологическое значение. Хлороформ, а еще чаще гидрат хлорала, служил орудием преступлений. Перед первой мировой войной (1914) в Москве почти не было недели, когда в судебнохимические лаборатории не присылали внутренних органов трупов отравленных лиц, преимущественно мелких торговцев, прасолов, зажиточных крестьян, погибших на железных дорогах, в трактирах, пивных. Обычно отравление осуществлялось путем подмеси к пище гидрата хлорала. При задержании виновных у них часто находили маленькие склянки (в 15—30 мл) с 50—60 % раствором гидрата хлорала («малинка на глицерине» ², как называли его в преступном мире ³).

Иногда смерть от хлороформа происходит при врачебном наркозе. Особенно это возможно при содержании в хлороформе продуктов его разложения: хлора, хлористого водорода и фосгена (см. исследование чистоты хлороформа в Фармакопее). В этих случаях часто уже не удается открыть хлороформ в частях внутренних органов трупов.

За время войны (1941—1944) наблюдались случаи применения хлороформа (по данным лаборатории Московской областной судебномедицинской экспертизы) в качестве заменителя спиртных напитков, понятно, со смертельным исходом. Гидрат хлорала довольно быстро уничтожается в трупе вследствие процессов гниения.

Так, в одном случае заведомого отравления гидратом хлорала летом спустя месяц лежания трупа в могиле во внутренних органах трупа не было найдено следов гидрата хлорала, что повело к опротестованию акта исследования со стороны судебных властей (1910).

По вопросу о продолжительности сохранения хлороформа в трупе существуют противоречивые данные. Так, Гадамер указывает, что благодаря летучести хлороформ быстро исчезает ⁴. С другой стороны, Анджиолани ⁵ и другие указывают на сравнительно продолжительное сохранение хлороформа в трупе.

Определение CHCl_3 в воздухе

Колориметрический метод определения хлороформа в воздухе ⁶. Хлороформ определяется по реакции его с пиридином и щелочью в среде ацетона, бутанона или винного спирта.

¹ А. А. Троицкая, Труды областного Научно-исследовательского института судебной экспертизы Ивановской промышленной области, Иваново, 1934.

² По-видимому, название дано вследствие сиропообразной консистенции раствора.

³ Следователи иногда так и писали в препроводительной бумаге: «Обвиняемый показал, что посадил купца на малинку...»

⁴ J. Gadamer, Lehrbuch der chemischen Toxikologie, 5 Aufl., 281, 1924.

⁵ Angiolani, Chem. Zentralblatt, 11, 169, 1891.

⁶ С. Л. Гинзбург, Публикуется впервые.

Отбор пробы воздуха производится в эвакуированную однолитровую бутылку. Можно также прососать 1—2 л воздуха со скоростью 1 л в 10 минут через три малых поглотителя Полежаева с 2 мл сорбента в каждом. Поглотители помещают в холодную воду.

После отбора пробы воздуха в бутылку в нее вводят 10 мл сорбента (ацетона, бутанола или спирта) и взбалтывают, тщательно омывая стенки бутылки. Оставляют на 2—3 часа.

Если проба была отобрана в поглотители, то сливают содержимое первого и второго поглотителя вместе, а третий поглотитель анализируют отдельно.

Для анализа берут 1 мл пробы, прибавляют 2 мл бесцветного, перегнанного пиридина, взбалтывают и нагревают 3 минуты на водяной бане при температуре 70—75°, затем прибавляют 3 мл 10% едкого натра и опять нагревают 2—3 минуты.

Получается розовое кольцо.

Одновременно и совершенно идентично обрабатывается стандартная шкала. В пробирки наливают 0—0,1—0,2—0,3 и т. д. стандартного раствора (содержит 0,02 CHCl_3 мг/мл), что соответствует содержанию 0—0,002—0,004—0,006 и т. д. мг хлороформа. Доводят растворителем объем до 1 мл.

Чувствительность реакций в данных условиях: в винном спирте — 2 γ, в ацетоне — 1 γ, в бутаноне—0,3 γ.

ХЛОРИСТЫЙ ЭТИЛЕН (ДИХЛОРЭТАН, ХЛОРИД ЭТИЛЕНА) $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ И ТРИХЛОРЭТИЛЕН C_2HCl_3

Малая растворимость этих препаратов обуславливает часто выделение их в перегоне в виде капель, редко в виде слоя.

1. При возможности отделения производится определение температуры их кипения. Хлористый этилен кипит при 84°, трихлорэтилен — при 87°.

Технический хлористый этилен содержит примесь трихлорэтилена.

2. Запах хлористого этилена напоминает запах хлороформа, но менее сильный, чем у последнего.

3. Оба препарата дают реакцию отщепления органически связанного хлора при действии алкоголята натрия (стр. 65, реакция третья). Оба препарата трудно омыляются водным раствором NaOH и отщепляют хлор при действии алкоголята натрия, требуя продолжительного кипячения. Поэтому лучше смешать часть дестиллята с четырьмя объемами алкоголя и действовать металлическим натрием, что ведет к полному отщеплению хлора¹.

4. Оба препарата не дают реакции образования изонитрила (стр. 65, реакция вторая).

Для открытия трихлорэтилена 2 мл дестиллята или раствора смешивают с 1 мл химически чистого пиридина и приливают слой

¹ А. Степанов, Журнал Русского физико-химического общества, 1905.

50% раствора едкого натра. Погружают пробирку в нагретую до 70° водяную баню на 1 минуту. Трихлорэтилен вызывает образование фиолетового пигмента, растворяющегося в пиридине, что может служить и для количественного сравнения со стандартами. Чувствительность — 0,001 мг. Этиловый алкоголь мешает этой реакции. Хлороформ, бромформ, иодоформ, гидрат хлорала, дихлорэтилен, тетра- и пентахлорэтан также дают вышеописанную реакцию. Не дают окрашивания: *хлористый этилен* ($C_2H_4Cl_2$), хлоргидрин этилена $C_2H_4(OH)Cl$, хлористый этил и гексахлорэтан. Реакция зависит от температуры и концентрации растворов едкого натра.

Токсикологическое значение. В промышленности стали широко применяться хлористый этилен и трихлорэтилен в качестве растворителей; хлористый этилен при химической чистке ряда предметов применялся под названием «антипятноль»; это сделало его доступным широким массам. В настоящее время антипятноль в продаже запрещен.

В судебно-медицинской и судебно-химической практике отмечены многочисленные случаи отравления людей, воспользовавшихся хлористым этиленом в качестве заменителей спиртных напитков (особенно в военное время) и отравлений животных вследствие их лечения трихлорэтиленом в качестве глистогонного. У нас наиболее распространенным является хлористый этилен. При нахождении в дистилляте вещества с органически связанным хлором только в виде следов приходится делать заключение «о нахождении хлорсодержащего органического вещества, каким мог быть хлористый этилен» (при отсутствии галоидсоединений, имеющих специфические реакции, как хлороформ и т. д.). Хлористый этилен и трихлорэтилен могут дать повод к профессиональным отравлениям ¹.

Трихлорэтилен применяется для извлечения масел и жиров: были случаи нахождения его в маслах.

Определение хлорсодержащих органических веществ в воздухе. Определение хлорсодержащих органических веществ основано на разрушении молекулы органического соединения с отщеплением иона хлора. При разрушении органических веществ, содержащих хлор, при анализе воздуха практически применяются следующие методы.

1. При больших количествах хлорсодержащих органических веществ в воздухе применяется сжигание 300—500 мл его при температуре 700—1 000°.

2. Так называемый ламповый метод.

3. Метод, основанный на омылении молекулы органического хлорсодержащего вещества спиртовым раствором щелочи.

¹ М. Петрова, Труды и материалы Ленинградского института охраны труда, ВЦСПС, т. II, в. 14, 1937, стр. 62.

Опре
лампово
что хлор
том, обр
По кол
коэффиц
Отбо

через д
дом со с
воды. О
ванную
роваину
10—15
и остав

Есл
имеютс
5 мл с
тается

Сод
поглоти
ваются
присое
воды в
водост
со ско
Она до
горени
появля

Ког
еще 5
Когда
в ламп

Есл
тельна
цательн
к обще

Так
количе
5 мл во
к обще

Пер
для чег
так же

Все
¹ Е.
Институ
1940, ст
Украинс

Определение паров хлорсодержащих органических веществ по ламповому методу¹. Принцип метода: определение основано на том, что хлорсодержащее органическое вещество сгорает вместе со спиртом, образуя при этом угольный ангидрид и хлористый водород. По количеству пона хлора, путем умножения на соответствующий коэффициент, вычисляется количество исследуемого вещества.

Отбор пробы воздуха производится путем аспирации воздуха через два поглотителя Полежаева или Петри с 10 мл спирта в каждом со скоростью 15 л в час. Для анализа достаточно аспирации 5 л воды. Отбор пробы воздуха можно также произвести в эвакуированную бутылку. При наличии в воздухе тумана отбор в эвакуированную бутылку обязателен. После поглощения в бутылку вводят 10—15 мл спирта, тщательно взбалтывают, омывая стенки бутылки, и оставляют на несколько часов.

Если в воздухе, кроме паров хлорсодержащих соединений, имеются пары соляной кислоты, то они определяются отдельно в 5 мл спирта до сжигания. Полученное количество хлора вычитается из общего количества, полученного после сжигания.

Содержимое поглотителей выливается в лампочку. Первый поглотитель промывается 5 мл спирта, которые также выливаются в лампочку. Над лампочкой укрепляется колпачок, а к нему присоединяется последовательно поглотитель для туманов с 10 мл воды в нем, реометр (на скорости 1—3 л в минуту), пустая бутылка, водоструйный насос. Через всю систему протягивается воздух со скоростью 1,5—2 л в минуту. Лампочка затем зажигается. Она должна гореть небольшим, почти бесцветным пламенем. При горении в колпаке не должно получаться капель воды. Если капли появляются, то скорость протягивания воздуха увеличивают.

Когда почти весь спирт в лампочке сгорит, наливают в лампочку еще 5 мл спирта, сжигают и вторично наливают 3—5 мл спирта. Когда и этот спирт сгорит, ставят новый поглотитель, вливают в лампочку 5 мл спирта и продолжают сжигание.

Если после этого контрольного сжигания получается положительная реакция на ион хлора, то повторяют сжигание до отрицательной реакции на хлор. Полученные результаты прибавляются к общему результату.

Так как на стенках колпака иногда сорбируется некоторое количество хлоридов, то по окончании сжигания он обмывается 5 мл воды. Определенное в этой воде количество хлора прибавляется к общему результату.

Перед сжиганием пробы вся система проверяется на ион хлора, для чего в лампочку вносят 5 мл спирта и производят определение так же, как и при анализе пробы.

Все реактивы должны быть проверены на ион хлора.

¹ Е. А. Перегуд, Сборник работ по санитарно-промышленной химии Института охраны труда и профзаболеваний Ленинградского горздравотдела, 1940, стр. 4. Пермякова-Яковлевская, там же, стр. 61. Инструкция № 36 Украинского института гигиены труда и профзаболеваний.

Количественное определение иона хлора производится, как это указано при исследующем методе определения хлорсодержащих органических веществ (стр. 72). Полученные количества хлора в каждом поглотителе и в смыве с колпака складываются вместе и общая сумма хлора перечисляется на исследуемое хлорсодержащее органическое вещество путем умножения на соответствующий коэффициент.

Коэффициент равняется молекулярному весу хлорсодержащего органического вещества, деленному на атомный вес хлора, умноженному на количество атомов хлора в исследуемом веществе

Определение паров хлорсодержащих органических веществ методом омыления¹

На производстве воздух просасывается со скоростью 12—15 л в час через 2 поглотителя со спиртом: в первом поглотителе 15 мл, а во втором — 10 мл.

При поглощении в поглотитель Полежаева берется по 10 мл спирта в каждый. Можно взять пробу воздуха в эвакуированную бутылку. После поглощения в бутылку вводят 10—15 мл спирта (в зависимости от объема ее), закрывают, тщательно взбалтывают, омывая стенки, и оставляют на несколько часов. Поглощение в эвакуированную бутылку обязательно, когда в воздухе имеется туман.

О м ы л е н и е. В лаборатории содержимое обоих поглотителей сливается в одну колбу, в эту же колбу прибавляют насыщенный раствор алкоголята натрия в количестве, равном половине объема поглотительной жидкости. Смесь кипятят на водяной бане с обратным холодильником 2 часа, после чего холодильник промывают 5 мл дестиллята. Всегда нужно сделать и слепой опыт из 40 мл спирта и 20 мл алкоголята натрия.

Содержимое колбы осторожным прибавлением 10% HNO_3 доводят до слабокислой реакции по лакмусу, измеряют объем жидкости, фильтруют и определяют ион хлора нефелометрически: в ряд одинаковых пробирок с плоским дном наливают 0,1 мл, 0,2 мл и т. д. до 0,9 мл (с интервалом в 0,1 мл) стандартного раствора NaCl , содержащего 0,1 мл хлора в 1 мл раствора. Объем во всех пробирках доводят до 5 мл нейтрализованным содержимым слепого опыта. В нулевую пробирку берут 5 мл нейтрализованной жидкости слепого опыта без стандартного раствора. В такие же пробирки берут по 5 мл каждой пробы, затем во все пробирки наливают по 0,5 мл 10% HNO_3 и 0,5 мл AgNO_3 . Взбалтывают. Выпадает осадок AgCl в виде мути. Через 5 минут к каждой пробирке с пробой подбирают одинаковую с ней по мутности пробирку из стандартной шкалы. В 5 мл пробы содержится столько же хлора, сколько в данной стандартной пробирке; отсюда вычисляют количество хлора во всей пробе.

¹ Описание принадлежит С. Л. Гинзбург.

Наливание реактивов в пробирки с пробами и в стандартные пробирки должно идти строго одинаково. Объем жидкости до 5 мл в стандартной шкале доводится нейтрализованной жидкостью слепого опыта для того, чтобы иметь одинаковую среду в шкале и в пробе.

Вычисление результата анализа. Количество определяемого хлорсодержащего соединения в 1 л воздуха вычисляется по формуле:

$$x = \frac{a \cdot b \cdot k}{5 \cdot v},$$

где a — содержание хлора в пробирке шкалы, которой соответствует проба;

b — объем жидкости в пробе после нейтрализации;

5 — объем пробы, взятой для анализа;

v — количество литров воздуха, аспирированных через поглотители;

k — коэффициент для пересчета хлора на хлорсодержащее органическое соединение.

Коэффициент равен молекулярному весу данного вещества, деленному на атомный вес хлора, помноженному на количество отщепленных атомов хлора.

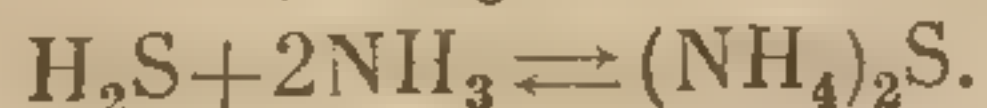
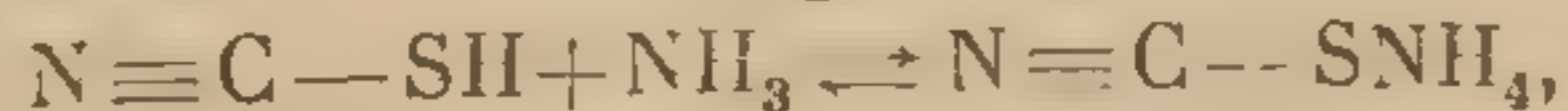
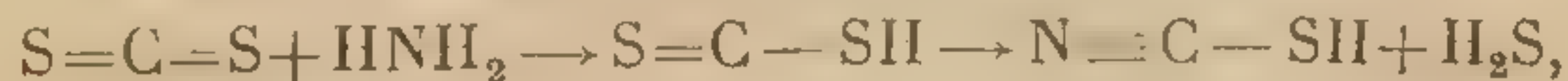
СЕРОУГЛЕРОД CS_2

Исследование на сероуглерод производится при характерном запахе дистиллята и, понятно, соответствующих обстоятельствах дела. Смертельные отравления сероуглеродом чрезвычайно редки, но хронические на производствах могут быть.

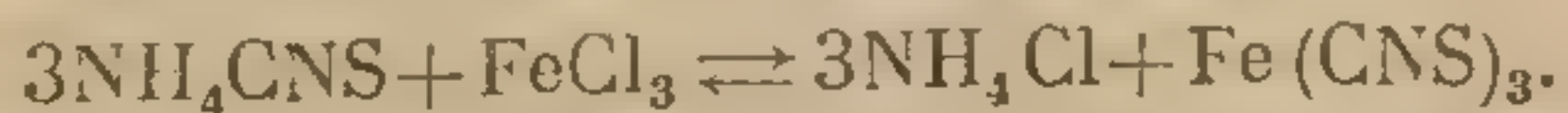
Реакции открытия. 1. Часть дистиллята нагревают на водяной бане с избытком насыщенного спиртового раствора аммиака и выпаривают. При этом образуется роданид аммония:



Ход реакции можно представить так:

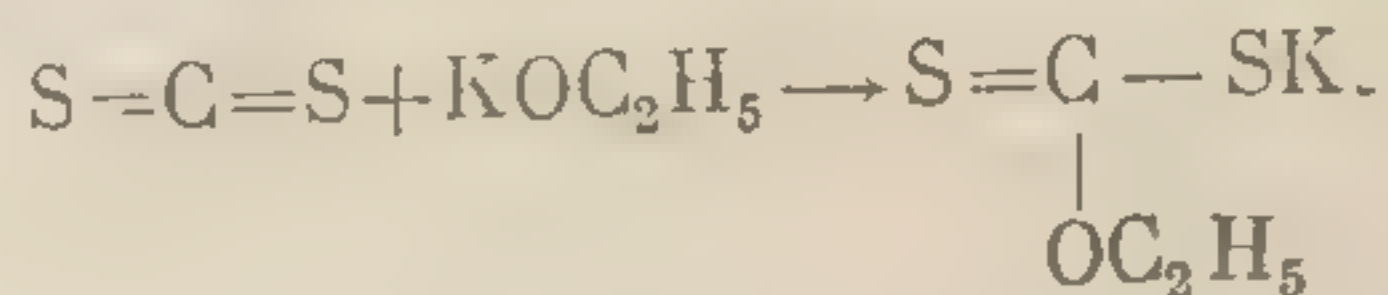


Добавление при слабом подкислении разведенного раствора хлорного железа дает красное окрашивание:

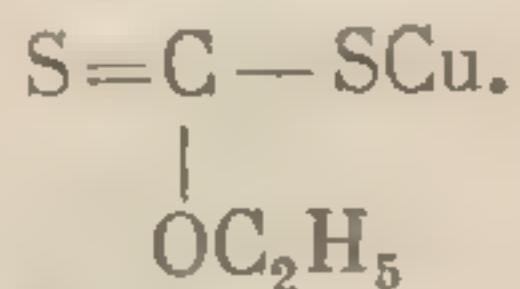


Для проверки равный объем дистиллята нейтрализуют едким натром, выпаривают без добавления других реактивов и следы остатка испытывают хлорным железом на роданистую кислоту.

2. Несколько миллилитров дистиллята сильно взбалтывают с тройным объемом насыщенного алкогольного раствора едкого кали или алкоголята калия, при этом образуется соль ксантогеновой кислоты:



Жидкость слабо подкисляют уксусной кислотой и добавляют каплю раствора сульфата меди: получается буро-черный осадок ксантогената окиси меди, переходящий скоро в желтый ксантогенат закиси меди:



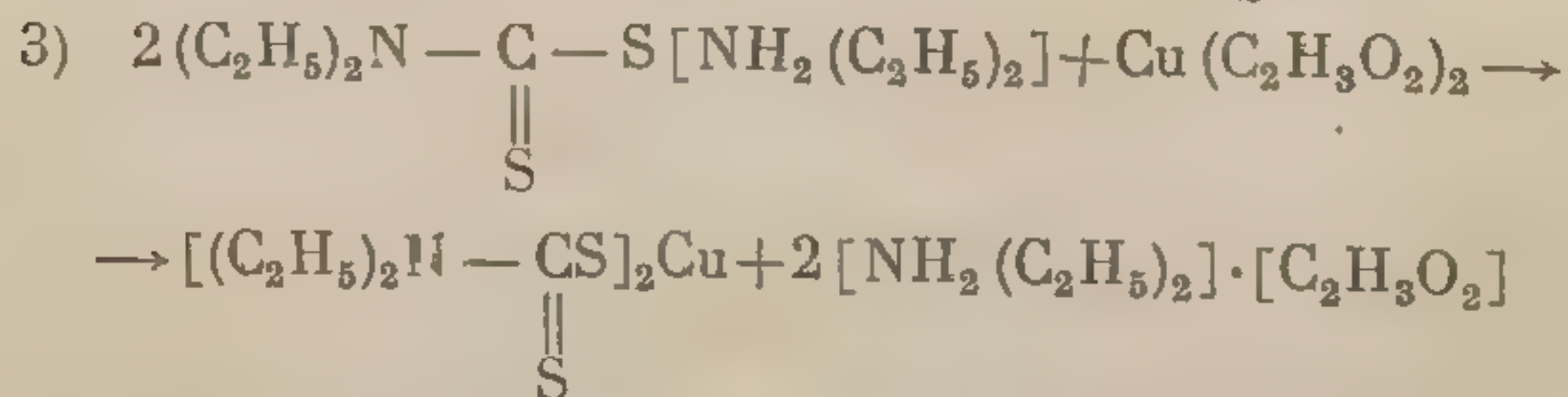
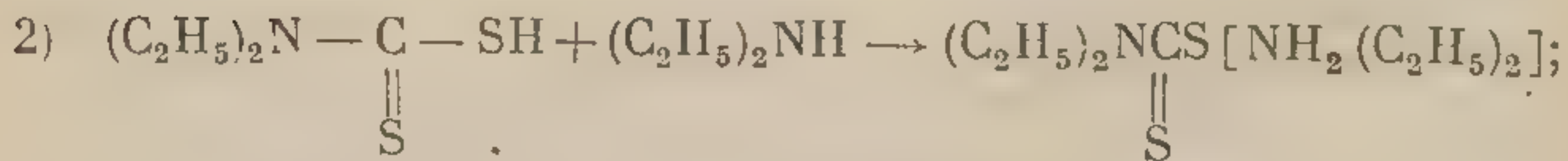
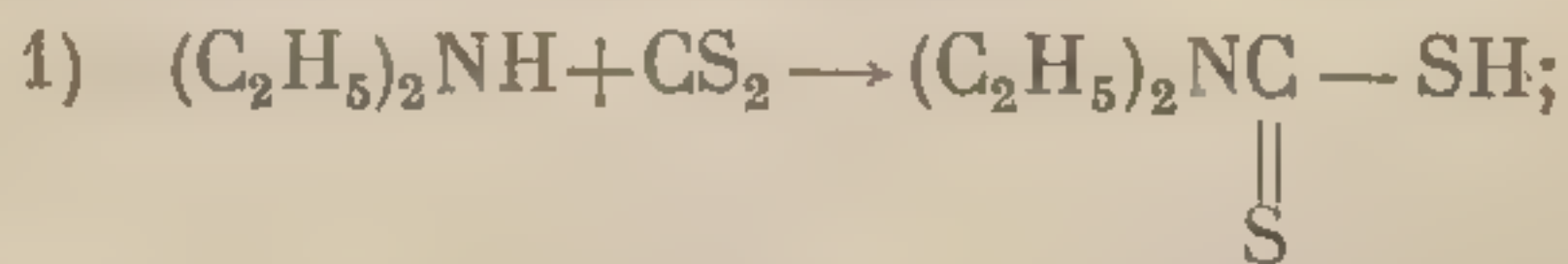
Источники отравлений и токсикологическое значение. Сероуглерод часто вызывает острые и хронические отравления на производствах, где он применяется в качестве растворителя (на фабриках резиновых изделий, при вулканизации каучука).

Многие авторы, например, Леман¹, указывают, что при содержании 1 мг сероуглерода в 1 л воздуха уже наступает отравление. Поэтому большое значение имеют количественные определения сероуглерода в воздухе рабочих помещений.

Открытие сероуглерода в воздухе. Качественно сероуглерод в воздухе легко узнается уже по запаху. Нижеприведенные количественные испытания, ввиду их специфичности, являются одновременно и доказательством наличия сероуглерода.

Колориметрическое определение сероуглерода в воздухе². Метод основан на образовании желтого окрашивания при действии ацетата меди на соединение сероуглерода с диэтиламином или пиперидином в спиртовом растворе.

Уравнения реакции с диэтиламином:



¹ К. В. Леман, Краткий учебник рабочей и профессиональной гигиены, 251, 1923.

² Описание определения принадлежит М. В. Нифонтовой.

371 ас

2) $[\text{C}_5\text{H}_{10}]$

3

Испыту
теля, содер
20 л в час.
в воздухе

Анализ

пробного р
духе — со

Одновр
ный раство

чительных
чествах от

амине (или

Доводя
со стандар

раствора)
вым раство

ляют по О

тотчас же

рого соотв

колоримет

Серовод

аминна, поз

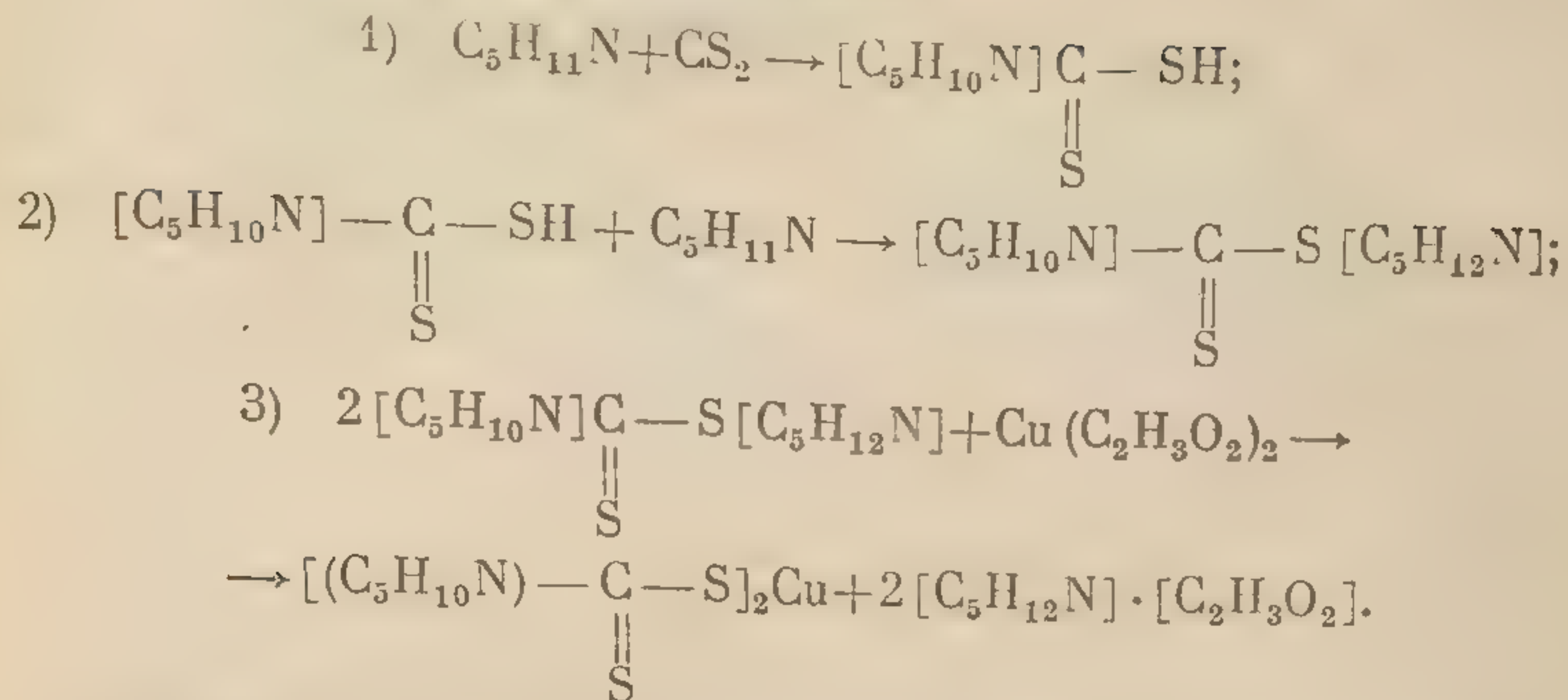
водным ра

временном

стр. 326).

Реакции
формальде
пахом. Зна

Уравнения реакции с пиперидином:



Испытуемый воздух просасывается через 3 газовых поглотителя, содержащих по 15 мл поглотительного раствора, со скоростью 20 л в час. Литраж — в зависимости от концентрации сероуглерода в воздухе (не менее 5 л и не более 30 л).

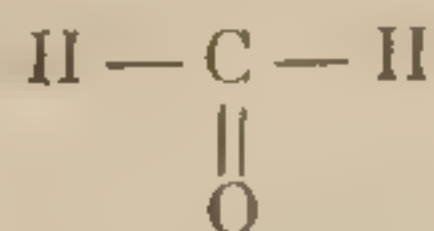
Анализ. Из каждого поглотителя отдельно берется по 5 мл пробного раствора или при наличии больших количеств CS_2 в воздухе — соответственно меньше.

Одновременно в колориметрические пробирки вносят стандартный раствор А в количествах от 0,1 до 1 мл, при наличии незначительных количеств CS_2 — стандартный раствор Б, то же в количествах от 0,1 до 1 мл [стандартный раствор сероуглерода в диэтиламине (или пиридине) содержит 0,1 или 0,01 мг/мл].

Доводят объем жидкости во всех колориметрических пробирках со стандартами и пробами (если было взято меньше 5 мл пробного раствора) до 5 мл поглотительным раствором, т. е. 1,5% спиртовым раствором диэтиламина. Затем в стандарты и пробы прибавляют по 0,5 мл спиртового 0,05% раствора уксуснокислой меди: тотчас же появляется желтое окрашивание, интенсивность которого соответствует количеству CS_2 . Все пробирки встряхивают и колориметрируют.

Сероводород дает реакцию со спиртовым раствором диэтиламина, поэтому H_2S должен быть предварительно поглощен или водным раствором щелочи, или раствором Полежаева (при одновременном определении H_2S и CS_2 — см. определение сероводорода, стр. 326).

ФОРМАЛЬДЕГИД



Реакции. При более или менее значительных количествах формальдегида дестиллят обладает удушливым характерным запахом. Значительное количество формальдегида в перегоне наво-

длит на мысль о консервировании объекта формалином и заставляет пересмотреть все обстоятельства дела и протоколы вскрытия, чтобы отметить это по существу «преступное» консервирование.

Реакции открытия. 1. К дестилляту прибавляют равный объем 1% раствора резорцина в 10% растворе едкого натра и нагревают до кипения: появляется красное окрашивание.

Белковые тела (альбумозы и пептоны) мешают этой реакции, поэтому реакцию нельзя проводить (для констатирования консервирования формалином) непосредственно с жидкостью, которой залиты внутренние органы без предварительной перегонки.

2. Реакция с кодеином и концентрированной серной кислотой. Часть дестиллята (обыкновенно 1 мл) смешивают с 5 частями концентрированной серной кислоты, охлаждают и добавляют раствор 0,005 г кодеина в 2 мл концентрированной серной кислоты: появляется *фиолетовое* окрашивание от красно-фиолетового до сине-фиолетового и даже синего (реакция Марки).

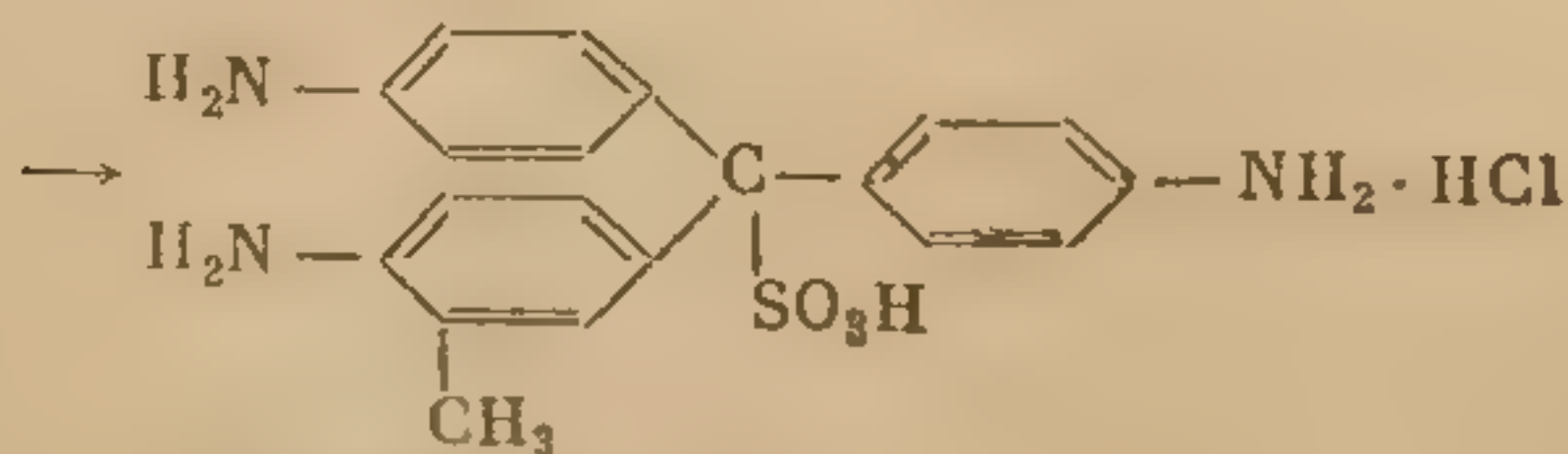
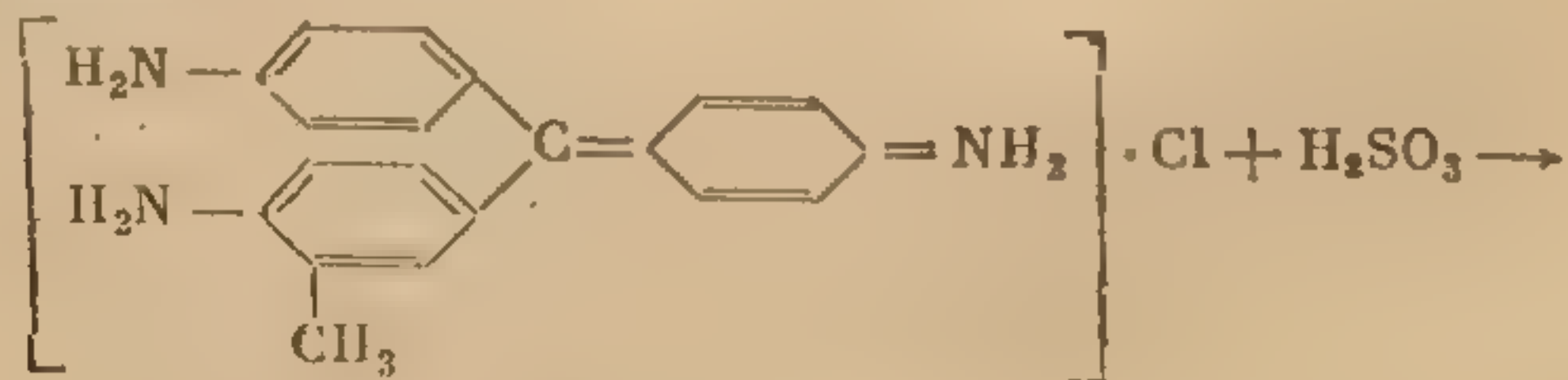
Удобно наблюдать окрашивание, растворив кристалл кодеина в капле концентрированной серной кислоты (в фарфоровой чашечке) и прибавив 2—5 капель охлажденного раствора испытуемой жидкости в 5 частях концентрированной серной кислоты.

3. Реакция с фуксинсернистой кислотой. К дестилляту прибавляют концентрированной соляной кислоты (на 10 мл дестиллята 1—2 мл) и 1 мл раствора фуксинсернистой кислоты: появляется синее или сине-фиолетовое окрашивание. Окрашивание с фуксинсернистой кислотой дают все альдегиды, но только у формальдегида окрашивание появляется в присутствии соляной или серной кислоты.

Приготовление фуксинсернистой кислоты см. стр. 85 и 79.

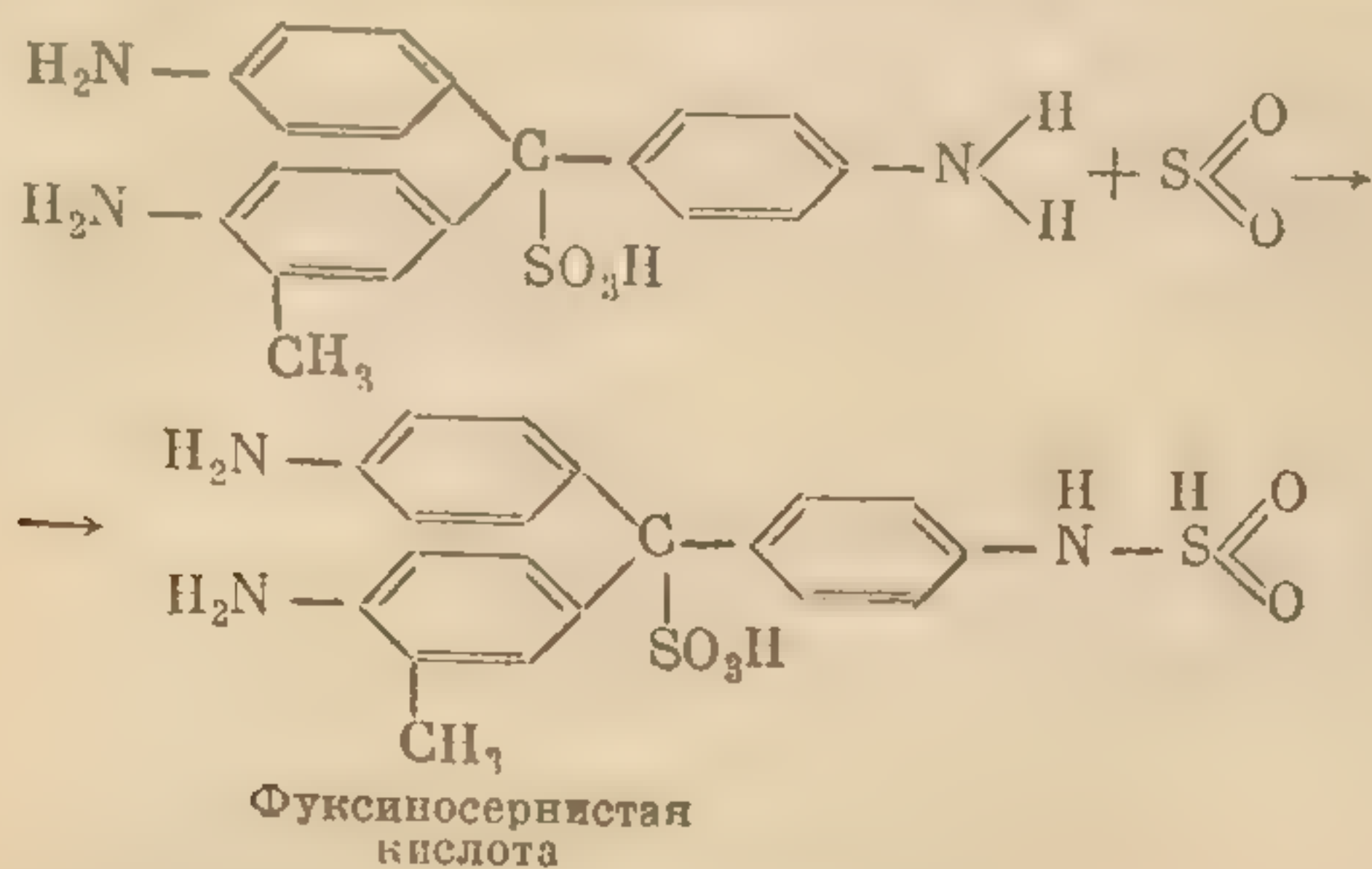
Фуксинсернистую кислоту можно употреблять спустя сутки после приготовления. Одно нагревание может вызывать окрашивание фуксинсернистой кислоты (следовательно, реакцию нужно вести при охлаждении).

Ход реакций:

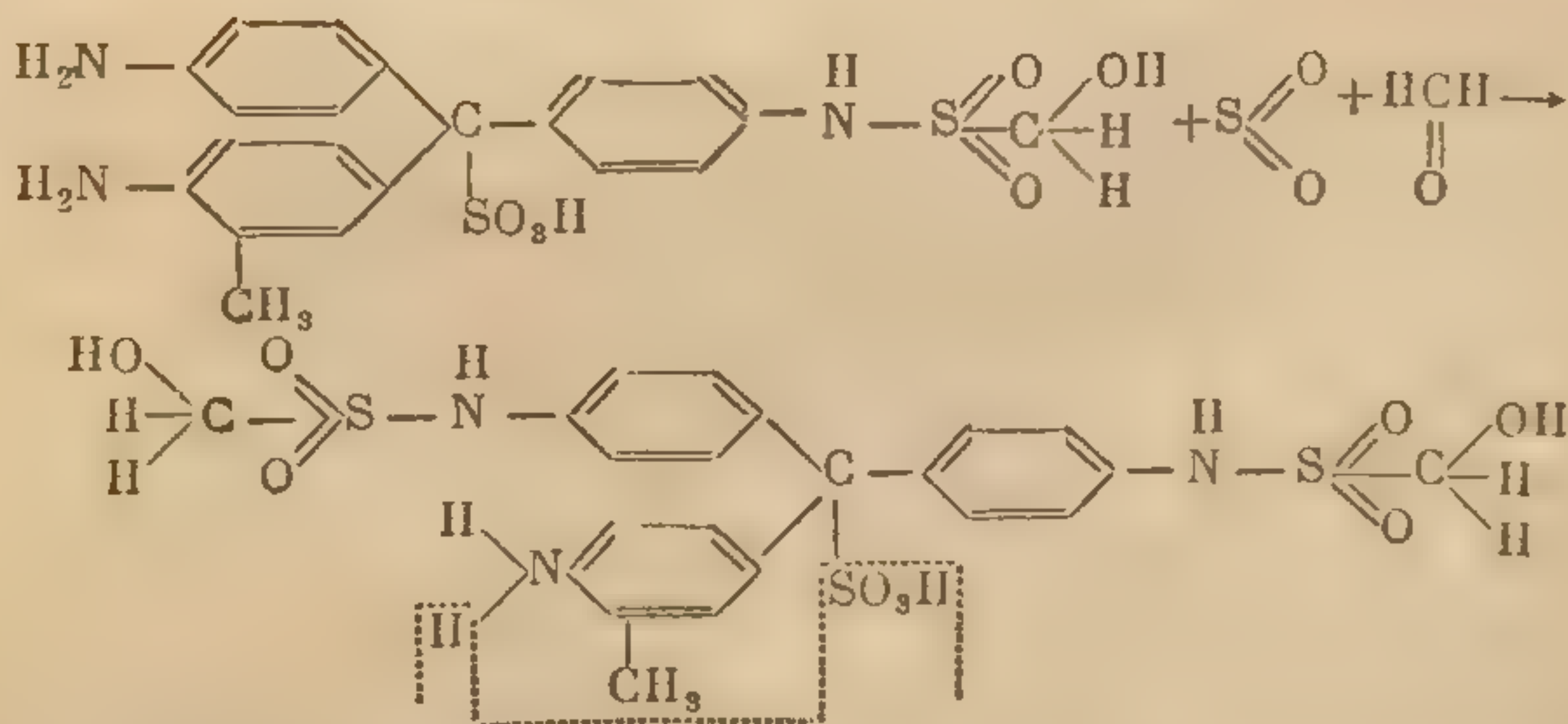
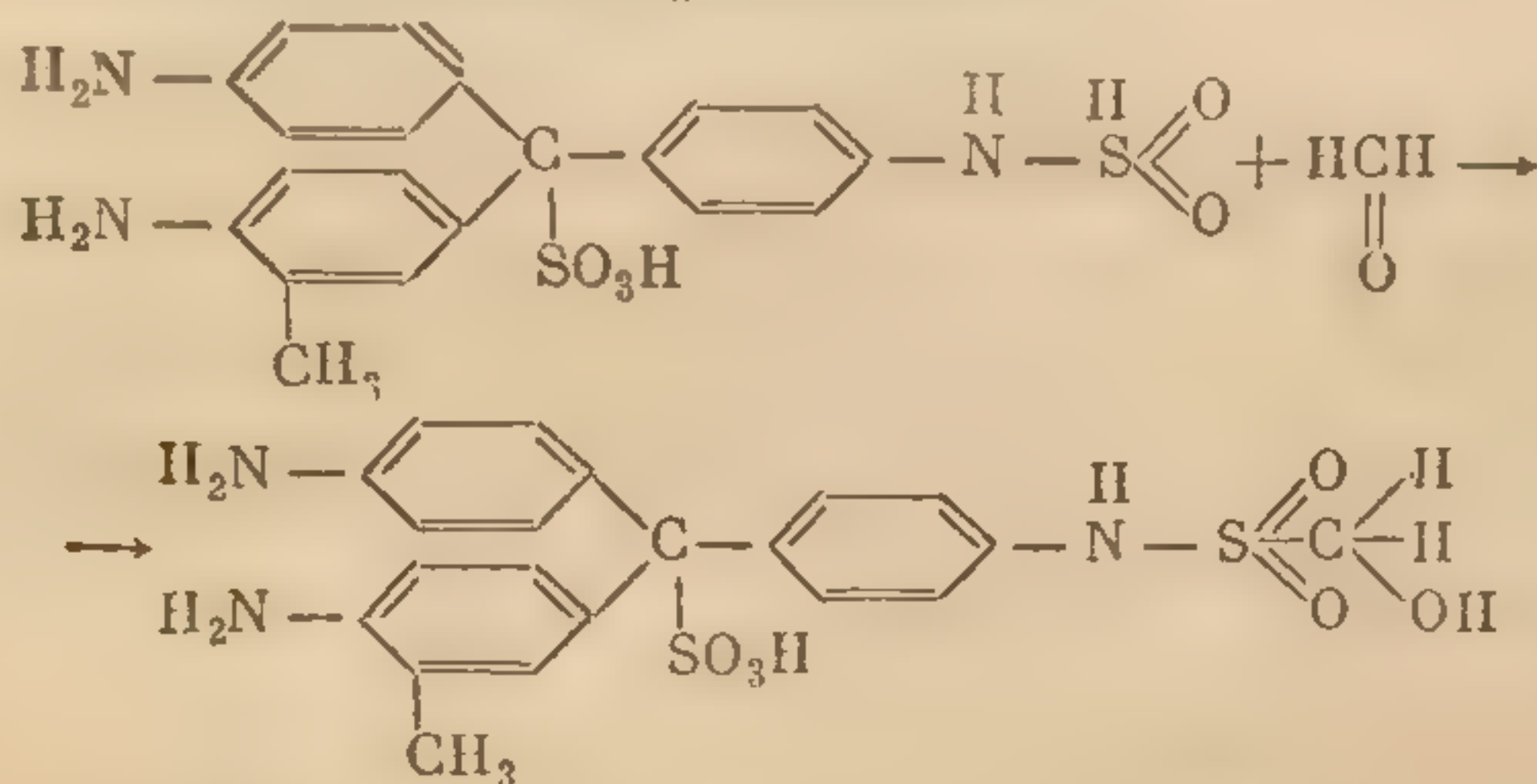


Лейносульфокислота
(бесцветная)

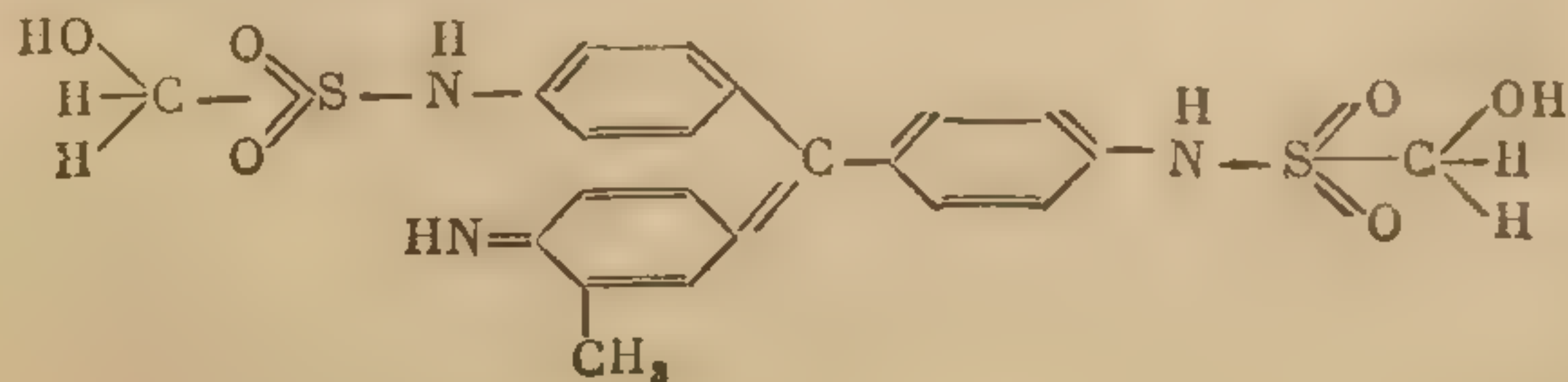
При насыщении SO_2 последний присоединяется к первичной аминогруппе, давая производное аминосульфоновой кислоты.



Присоединяется молекула формальдегида:

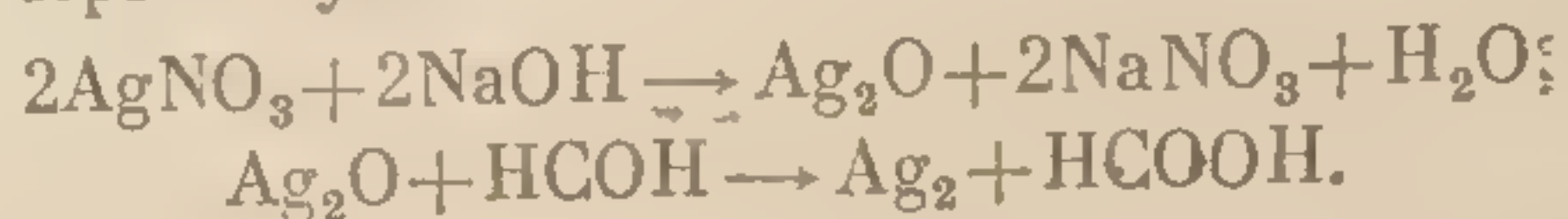


Эта система лейкосульфокислоты неустойчива. Выделяется молекула H_2SO_3 и возникает окраска:

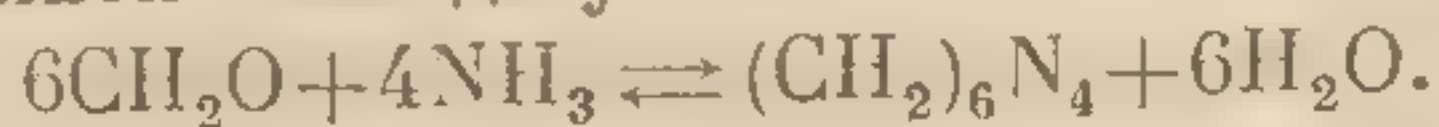


Окраска фуксинсернистой кислоты восстанавливается также под влиянием окислителей (хлор, окислы азота, кислород воздуха) и при нагревании реактива.

4. Реакция восстановления металлического серебра. В пробирке смешивают несколько капель растворов AgNO_3 и NaOH (например, 10% раствор). Полученный осадок растворяют в 25% растворе NH_4OH . В раствор вносят несколько капель дистиллята и нагревают — серебряное зеркало, черный осадок или черная муть.

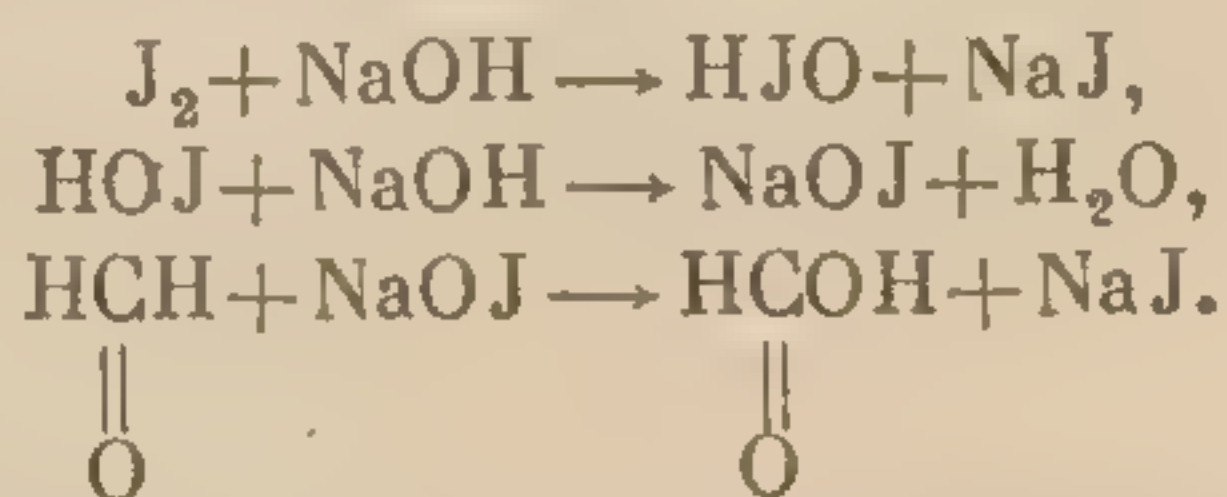


5. Переведение в гексаметиленetetрамин (уротропин). Дистиллят смешивают с избытком аммиака и выпаривают на водяной бане досуха:



Реакция малочувствительна и потому выходит лишь при больших количествах формальдегида в дистилляте. При нагревании с разведенными кислотами (например, серной кислотой) идет обратная реакция — образование формальдегида.

Количественное определение. Одним из употребительных методов количественного определения формальдегида является титрование иодом в щелочном растворе, основанное на окислении формальдегида.



В коническую колбу с притертой пробкой помещают 10 мл испытуемого раствора (концентрированные растворы разбавляют до приблизительного содержания 0,25% формальдегида), прибавляют 25 мл 0,05 н. раствора иода, раствора едкого натра до обесцвечивания (например, 15 мл нормального раствора NaOH), оставляют на 15 минут и подкисляют (например, 20 мл нормального раствора серной кислоты). Через 15 минут титруют 0,1 н. раствором гипосульфита при индикаторе — крахмальном клейстере. Один эквивалент иода соответствует 0,5 моля формальдегида (1 мл 0,1 н. раствора иода соответствует $\frac{30}{2 \cdot 10 \cdot 1000} = 0,0015$ г формальдегида).

Такое определение возможно лишь при наличии чистых растворов формальдегида, не содержащих посторонних окисляющихся веществ.

Источники отравлений и токсикологическое значение. Вследствие широкого применения в технике и медицине для дезинфекции, а также вследствие значительной ядовитости формальдегид

имеет больше смертельных

Большое мальдегида

мясных консервов

Описаны случаи отравления

Опыты на животных

о большой Леман² указ

шинстве слу

Быть мо

суммирован

Открытие

мясные консервы

лужидкие об

ной кислоты

мальдегид от

регонку ну

ная реакция

серной кисл

С дистил

Необходи

ды формальд

щаемые мяс

Поэтому

лятах (при м

ной реакции

Для консе

тропин), да

ролиза):

Определе

на реакции

Фуксинос

а) В 100

труют чере

б) В воду

+H₂SO₄) и т

определяют с

в) К 100

количество р

1 Я. А.

описывает 8

них три окон

Имели место

добавления е

исследовате

2 Леман, I

3 Описани

имеет большое токсикологическое значение. Наблюдались и случаи смертельных отравлений им ¹.

Большое токсикологическое значение имеет применение формальдегида для консервирования пищевых продуктов (мяса, мясных консервов, молока и т. п.), запрещенного во всех странах. Описаны случаи и профессиональных заболеваний вследствие отравления формальдегидом.

Опыты Иванова над животными в институте Лемана говорят о большой ядовитости паров формальдегида. В то же время Леман ² указывает, что людям формальдегид переносится в большинстве случаев без особого вреда.

Быть может, еще недостаточно учтено постоянное действие, суммирование действия малых количеств паров формальдегида.

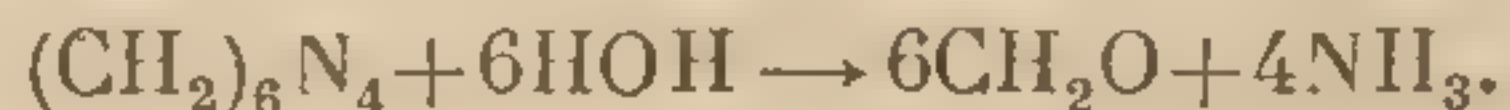
Открытие в пищевых продуктах. Твердые объекты (например, мясные консервы) измельчают и смешивают с водой. Жидкие и полужидкие объекты непосредственно подкисляют разведенной серной кислотой и перегоняют с водяным паром, учитывая, что формальдегид очень медленно гонится с водяным паром. Поэтому перегонку нужно продолжать до тех пор, пока самая чувствительная реакция на формальдегид с коденном и концентрированной серной кислотой перестанет давать *положительный* результат.

С дестиллятом производят вышеописанные реакции.

Необходимо отметить, что *копченые* товары могут содержать следы формальдегида, образующиеся при неполном сгорании и поглощаемые мясом при копчении.

Поэтому иногда для доказательства формальдегида в дестиллятах (при мясе) рекомендуют применение наименее чувствительной реакции образования гексаметилентетрамина.

Для консервирования применяют и гексаметилентетрамин (уротропин), дающий от следов кислоты формальдегид (вследствие гидролиза):



Определение формальдегида в воздухе³. Определение основано на реакции альдегидов с фуксинсернистым реактивом.

Фуксинсернистый реактив готовится следующим образом.

а) В 100 мл горячей воды растворяют 0,1 г основного фуксина и фильтруют через бумажный фильтр.

б) В воду пропускают сернистый газ (его можно получить из $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$) и титрометрически (см. Н. А. Шилов, Объемный анализ 114, 1931) определяют содержание сернистого ангидрида в нем.

в) К 100 мл 0,1% раствора фуксина в темной склянке прибавляют такое количество раствора сернистого газа, в котором содержится 300 мг SO_2 .

¹ Я. А. Френкель (Клиническая медицина, т. XIII, стр. 307, 1935) описывает 8 случаев отравления формалином, принятым вместо водки. Из них три окончились смертью. В 5 случаях наступило быстрое выздоровление. Имели место и покушения на отравление с помощью формальдегида, путем добавления его в питьевую воду, молоко (случай Государственного научно-исследовательского института судебной медицины).

² Леман, Краткий учебник рабочей и профессиональной гигиены, 246, 1923.

³ Описание определения принадлежит С. Л. Гинзбург.

Взбалтывают и ставят в темное место. На второй день реактив готов. Реактив сохраняется несколько месяцев, если хранить его плотно закрытым и в темном месте.

Определение концентрации сернистой кислоты производится титрованием 0,1 н. раствором пода в присутствии 5% HCl; 1 мл 0,1 н. раствора пода соответствует 3,2 мг SO₂.

Воздух на производстве просасывается через три газовых поглотителя с дважды перегнанной водой (15 мл в первом поглотителе и по 10 мл во втором и третьем) со скоростью 25 л в час.

Для определения содержимое первых двух поглотителей сливают вместе, а жидкость третьего анализируют отдельно. Наливают пипеткой в ряд одинаковых пробирок стандартный раствор (1 мл раствора содержит 0,01 мг HCON) в количествах от 0,1 до 0,9 мл с интервалом 0,1 мл и доводят объем дважды перегнанной водой до 5 мл. В такие же пробирки берут до 5 мл пробы. Затем во все пробирки пипеткой наливают по 1 мл 25% H₂SO₄ и по 1 мл фуксинсернистого реактива, взбалтывают и колориметрируют через 20 минут и через 1 час. Если концентрация формальдегида велика, то берут соответственно меньшее количество для анализа и доводят объем дважды перегнанной водой до 5 мл.

Вычисление производится по формуле:

$$x = \frac{a \cdot c}{b \cdot v},$$

где *a* — количество CH₂O в миллиграммах, содержащееся в пробирке, которой соответствовала проба;

b — количество поглотительного раствора, взятого для анализа;

c — количество всего поглотительного раствора;

v — количество литров воздуха, протянутого через поглотительный раствор;

x — количество CH₂O в миллиграммах, содержащееся в 1 л исследуемого воздуха.

Все альдегиды дают с фуксинсернистым реактивом розово-фиолетовое окрашивание, исчезающее при добавлении достаточного количества соляной или серной кислоты; в присутствии формальдегида розово-фиолетовое окрашивание при прибавлении кислот не исчезает, а переходит в синее.

Окраска очень устойчива и не исчезает при стоянии даже в течение суток. Чувствительность метода — 0,001 мг в 5 мл.

МЕТИЛОВЫЙ (ДРЕВЕСНЫЙ)¹ СПИРТ

CH₃OH—метанол

Общий ход открытия. Производят повторные перегонки с дефлегматором, собирая первые порции нового дистиллята в охлажденный льдом приемник. Повторные перегонки производят при

¹ В настоящее время метиловый спирт готовится как путем сухой перегонки дерева, так и восстановлением под давлением окиси углерода.

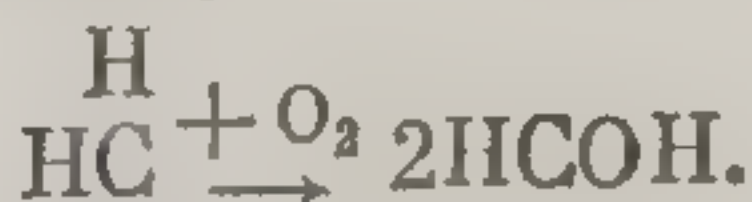
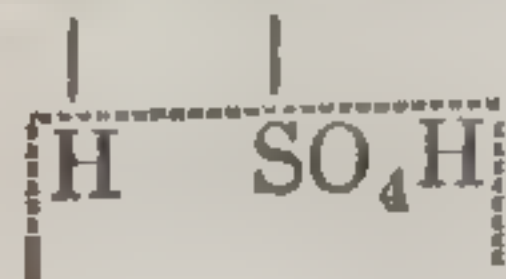
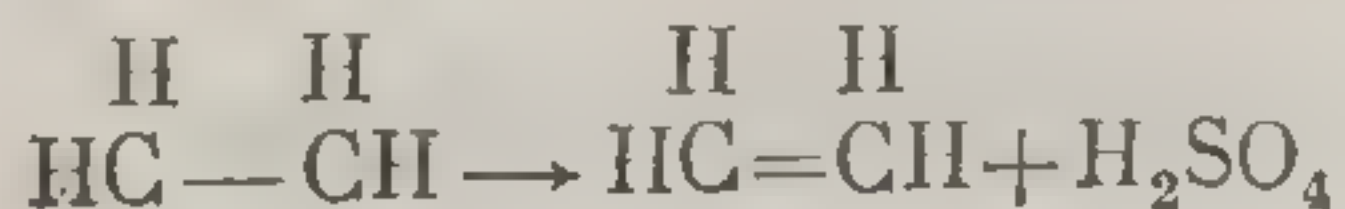
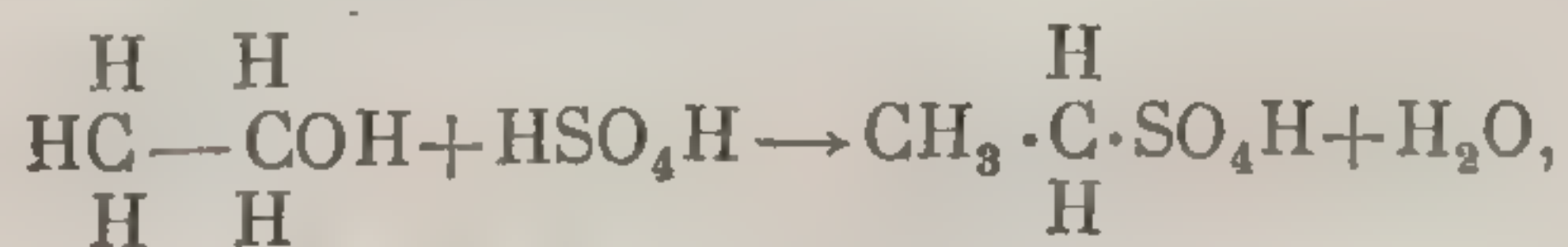
малых количествах метилового спирта, что обычно и бывает при исследовании внутренних органов трупа. Где только это возможно, при повторных перегонках (дробной перегонке) собирают часть, кипящую до 78°. Начало кипения при 66—67° является уже первым указанием на метиловый спирт. После ряда повторных перегонки получают несколько миллилитров жидкости, в которой и открывают метиловый спирт.

Переведение в формальдегид. Убеждаются, что дестиллят не дает реакции на формальдегид (см. выше, стр. 76)¹. 1—2 мл дестиллята смешивают с равным объемом 10% серной кислоты, охлаждают льдом и малыми порциями, избегая избытка, прибавляют растертого в порошок перманганата калия (обыкновенно до 0,2—0,5 г) или раствора перманганата калия. Через 15 минут прибавляют для обесцвечивания первоначального дестиллята или 15% раствора сернистой кислоты, фильтруют и с фильтратом производят реакции на формальдегид (стр. 76): а) с раствором кодеина в концентрированной серной кислоте; б) с фуксинсернистой кислотой (стр. 76—77).

Одновременно с предыдущим окислением при тех же условиях производят слепой опыт, в котором вместо дестиллята берут приблизительно 10% этиловый (винный) спирт.

Вследствие чувствительности применяемых реакций в воздухе помещений, где производится эти реакции, не должно быть паров формальдегида.

Далее необходимы предосторожности: *охлаждение при окислении* и применение разведенной серной кислоты, так как более концентрированная кислота и нагревание могут вести к *дегидратации* этилового спирта, к превращению следов его в *этилен*, окисляющийся в формальдегид.



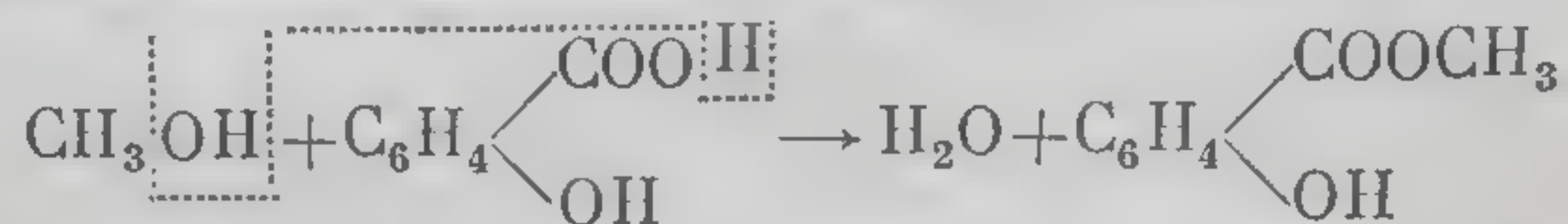
¹ При наличии последнего его удаляют окислением окисью серебра. К дестилляту прибавляют несколько миллилитров 10% раствора нитрата серебра и 30% раствора едкого натра, нагревают с восходящим холодильником и перегоняют: $\text{CH}_2\text{O} + \text{Ag}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O}_2 + \text{Ag}_2$.

Убеждаются в полном окислении формальдегида повторением реакции с кокаином и концентрированной серной кислотой.

При получении этилового спирта брожением свекловичной патоки (содержащей аминокислоты и, в частности, гликокол) в нем всегда содержатся *незначительные количества метилового спирта*.

Реакция получения сложного эфира. Достаточно специфичной реакцией на метиловый спирт является реакция образования сложного эфира метилового спирта и салициловой кислоты¹.

1—2 мл дестиллята смешивают с 0,03—0,05 г салициловой кислоты и двойным объемом концентрированной серной кислоты. Жидкость нагревают. В присутствии метилового спирта ощущается характерный запах метилового эфира салициловой кислоты:



Образующаяся вода связывается концентрированной серной кислотой. Предел чувствительности реакции 0,3 мг CH_3OH в исследуемой пробе. Этиловый спирт дает этиловый эфир салициловой кислоты, по своему запаху напоминающий метиловый эфир салициловой кислоты, хотя запах этот значительно слабее. Чувствительность реакции образования этилового эфира салициловой кислоты в 33—37 раз ниже чувствительности реакции образования метилового эфира салициловой кислоты. Предельное количество этилового спирта, открываемого этой реакцией, 10—11 мг (96° спирта) в пробе. Реакция образования метилсалицилата может иметь значение лишь в случае отрицательных результатов исследования на винный спирт.

Источники отравлений и токсикологическое значение. До начала XX столетия почти не знали о ядовитых свойствах метилового спирта. Некоторые затруднения в свободном пользовании винным спиртом со времени введения монополии (в первых годах XX столетия) повлекли за собой замену этилового спирта в одеколоне, «киндербальзаме», настойках² и пр. метиловым спиртом, а затем привели к применению их для питья в то время, когда были закрыты казенные винные лавки (по праздникам, во время базаров). Это вызвало массовые отравления.

В учебниках фармакологии вначале писалось о возрастании ядовитости алкоголей с увеличением молекулярного веса (от метилового к амиловому спирту).

На Западе в 1905 г. появляется официальное указание³ об открытии метилового спирта в содержащих спирт врачебных сред-

¹ Описание принадлежит С. Б. Новикову (Московская городская судебно-медицинская лаборатория).

² Ср. А. Bukowsky, Pharm. Post, 43, 129; Chem. Zbl., 1, 1645, 1910; из 105 исследованных автором препаратов 85 содержали метиловый спирт.

Циркуляр Управления главного врачебного инспектора от 13 июня 1910 г. «О запрещении метилового спирта при изготовлении лекарств».

³ J. Gadamer, Lehrbuch der chemischen Toxikologie, 2 Aufl., 294, 1924.

ствах. Затем в странах Запада происходят массовые отравления им (декабрь 1911 г. ¹).

Производство формалина, потребовавшее особенно тщательной очистки древесного спирта, иногда приводило к смешиванию метилового спирта с этиловым.

То же наблюдалось, когда вошел в употребление синтетический метанол.

В организме метиловый спирт окисляется в формальдегид ², который и является ядом; далее формальдегид конденсируется с аминокруппами энзимов, белков и т. д., а не успевший конденсироваться формальдегид окисляется в муравьиную кислоту (составную часть организма) и далее в CO₂. Вследствие этого часто при заведомых случаях отравлений метиловым спиртом не удается его констатировать в доставленных частях внутренних органов отравленных.

При нахождении *только следов* метилового спирта в спиртных напитках, настойках, роме, ликерах и т. п. надо быть особенно осторожным, так как *метилованные* производные его (эфиры) очень распространены в природе, главным образом в пектине (мякоти плодов, дающей желе) и пр.

При получении брожением плодовых вин часть метилового спирта отщепляется и переходит в напиток.

Есть указания, что некоторые виды дрожжей образуют метиловый алкоголь при алкогольном брожении аналогично образованию высших алкоголей (сивушного масла) из аминокислот.



Все это нужно принять во внимание при составлении заключения, чтобы не ввести судебно-следственные органы в заблуждение, вызвав подозрение в умышленной подмеси метилового спирта. Количественное определение здесь является полезным.

Развитие в последние годы у нас в СССР производства «технического» этилового спирта брожением «глюкозы», получаемой гидролизом гексозанов древесины при помощи серной кислоты, а также брожением сульфитных щелоков — отходов производства целлюлозы, требует бдительности санитарного надзора и широкой санитарно-просветительной работы, ввиду возможности загрязнения этилового спирта метиловым.

Количественное определение. Ввиду быстрого окисления метилового спирта в организме количественное определение в дистилляте из внутренних органов в ряде случаев не может иметь места. Определение в различных жидкостях (напитках, одеколоне и пр.)

¹ А. Juckenack, Zschr. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genussmitteln, 24, 7, 1912.

² Это и упускалось из вида, когда (до XX столетия) считалось, что метиловый спирт не ядовит (стр. 82).

при достаточных количествах CH_3OH , в *отсутствии* винного спирта, может быть произведено по *удельному весу* дестиллята. Для этого дестиллят предварительно очищают от *летучих кислот* взбалтыванием со свежесажженным карбонатом кальция¹, от *эфирных масел* (при исследовании одеколонов, настоек и прочих ароматных жидкостей) — извлечением последних при взбалтывании дестиллята (разбавленного равным объемом² воды) с петролейным эфиром, не содержащим бензола.

Для самого определения берут при помощи измерительной колбы 50 мл дестиллята, помещают его в перегонную колбу соответствующего размера, измерительную колбу ополаскивают 25 мл дистиллированной воды, сливая жидкость также в перегонную колбу. Затем колбу соединяют с нисходящим холодильником, лучше шариковым. В качестве приемника может служить вышеупомянутая измерительная колба в 50 мл (или специальный пикнометр, также в 50 мл). Жидкость перегоняют до тех пор, пока в приемнике не будет 50 мл или чуть меньше (т. е. перегонятся две трети жидкости). Перегон ставят в воду с температурой, при которой градуирована колба (пикнометр); спустя час добавляют до метки дистиллированной воды (той же температуры) и определяют удельный вес дестиллята взвешиванием или при помощи весов Вестфала. Далее по удельному весу в соответствующей таблице (в химическом справочнике) находят процентное содержание метилового спирта.

Для определения малых количеств метилового спирта в смесях с этиловым (например, «естественного» метилового спирта в плодовых винах) можно пользоваться реакцией окисления жидкости после перегонки и стандартных растворов метилового спирта перманганатом калия, затем прибавить везде одинаковое количество фуксиносернистой кислоты (стр. 85) и сравнивать окраску.

Количественное определение метилового спирта в трупном материале³. Необходимые реактивы: 1. 1,25% (по объему) раствор H_2SO_4 , удельный вес 1,84. 2. 10% (по объему) раствор H_2SO_4 , удельный вес 1,84. 3. 2% раствор KMnO_4 . 4. 15% раствор сульфита натрия. 5. 10% раствор Na_2CO_3 . 6. Раствор фуксиносернистой кислоты.

Изолирование метилового алкоголя. Для количественного определения исследуемый материал (мозг, легкие, почки, мочевого пузырь с мочой, печень, селезенка) в количестве 200—300 г измельчают, подкисляют виннокаменной кислотой и подвергают перегонке с водяным паром. Получают дестиллят

¹ CaCO_3 получают, осаждая хлористый кальций углекислым натрием и затем промывая.

² Это принимается во внимание при последующих вычислениях.

³ Метод определения разработан С. Б. Новиковым (Московская городская судебно-медицинская экспертиза, 1950).

в количестве 250 мл, который подщелачивают для связывания летучих кислот 10% раствором Na_2CO_3 и подвергают два раза дальнейшим перегонкам в колбе с шариковым дефлегматором; при этом отгоняют в первый раз 100 мл, во второй — 14 мл. С последним дистиллятом и производят количественное определение метилового спирта колориметрическим путем.

До производства основного исследования устанавливают приблизительное содержание метилового спирта в полученном дистилляте, для чего с 0,05—0,5 мл его проводят качественную реакцию на метиловый спирт нижеописанным путем.

В градуированную колориметрическую пробирку с плоским дном вносят микропипеткой 0,05—1 мл (в зависимости от предполагаемого содержания метанола) исследуемого перегоната, который при наличии щелочной реакции нейтрализуют при охлаждении добавлением по каплям 10% раствора H_2SO_4 . Далее к жидкости добавляют последовательно 1 мл 25% раствора H_2SO_4 и 1 мл 2% раствора KMnO_4 , взбалтывают, закрывают пробкой и оставляют стоять в течение 10 минут, после чего жидкость обесцвечивают добавлением к ней по каплям 15% раствора сульфита натрия и смешивают с 1 мл фуксинсернистой кислоты. Пробирку закрывают пробкой и взбалтывают.

Одновременно и в одинаковых условиях готовят шкалу стандартов из следующих количеств химически чистого метилового спирта: 0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 и 0,6 мг, с которыми проводят вышеописанную реакцию.

Количество воды в исследуемой пробе и в стандартах уравнивают водой и снова перемешивают.

Колориметрирование (сравнение испытуемой пробы со стандартами) производят по истечении 4 часов с момента начала реакции, так как именно через этот промежуток времени наблюдается максимальная окраска раствора, которая некоторое время держится на одном уровне, а затем раствор начинает медленно обесцвечиваться.

Колориметрирование может быть произведено также при помощи колориметра или фотоколориметра. Летучие и гнилостные вещества из частей трупа не мешают специфичности реакции.

Приготовление раствора фуксинсернистой кислоты. 0,2 г химически чистого основного фуксина растворяют в 120 мл горячей воды. После охлаждения раствора добавляют 6 г безводного сульфита натрия, растворенного в 20 мл воды и 4 мл HCl уд. в. 1,19; доводят водой до 200 мл, фильтруют и переливают в темную склянку с притертой пробкой. Реактив должен быть бесцветным или слегка желтоватым.

Чувствительность реакции:

- 1) для чистых растворов метилового спирта — 0,05 мг CH_3OH в исследуемой пробе;
- 2) для дистиллятов из незагнивших внутренних органов — 0,15—0,2 мг;

3) для дистиллятов из загнивших органов — 0,25—0,3 мг метилового спирта в пробе.

Этиловый спирт в небольших количествах (до 1 000 мг в исследуемой пробе) не мешает реакции. При наличии же в исследуемой пробе свыше 1 000 мг этилового спирта фиолетовая окраска, получаемая после добавления раствора фуксинсернистой кислоты, обесцвечивается по истечении 1—2 часов.

Открытие метилового спирта в наитках и других жидкостях. 25—50 мл жидкости, имеющей кислую реакцию, взбалтывают со свежесажженным карбонатом кальция, фильтруют и перегоняют из колбы с дефлегматором на сетке с асбестом или на масляной бане (например, баня с «цилиндровым» маслом, не разлагающимся при высокой температуре), отгоняя две трети жидкости при охлаждении приемника льдом.

Далее в колбе Вюрца определяют температуру, при которой начинается кипение дистиллята. Первые капли (*метилового спирта*) дистиллята закипают при 66—67°.

Если до 78—80° не переходит ни капли дистиллята, то не может быть и речи о более или менее значительных количествах метилового алкоголя.

В дальнейшем руководствуются общим ходом открытия и количественного определения метилового спирта.

В качестве предварительного испытания напитков, одеколонов, врачебных средств и других жидкостей можно пользоваться следующим приемом.

Приблизительно 10 мл испытуемой жидкости помещаются в колбочку на 20—25 мл. Отверстие колбочки закрывается пробкой с паротводной трубкой (с оттянутым концом). При помощи проволоки, воткнутой в пробку, над выходным отверстием трубки (приблизительно на расстоянии 5—6 см) укрепляют *платиновую сетку*. Колбочку помещают на сетке с асбестом или в маленькой бане (из фарфоровой чашечки или стакана). Для равномерного кипения в колбочку помещают нити (или капилляры) и нагревают. Когда жидкость закипит, пары ее зажигают, а платиновую сетку устанавливают так, что происходит ее накаливание. Быстро гасят пламя и *осторожно* нюхают. При наличии метилового спирта в количестве даже 1 % ощущается резкий запах формальдегида. Следы формальдегида, образующегося при контактном окислении (платина) и из этилового спирта, этим грубым способом не открываются.

Для сравнения в другой колбочке проводят одинаковый опыт с чистым этиловым спиртом, заведомо чистым одеколоном, настоем и пр. Для большей уверенности удобно производить опыты сравнения, пригласив постороннее, не предупрежденное лицо, предлагая ему *осторожно* определить запах сначала в опыте с чистым этиловым спиртом, затем — с испытуемой жидкостью. Несмотря на осторожность, «подопытное» лицо отскакивает от прибора с метиловым спиртом вследствие резкой боли в носу.

Количественное определение метилового спирта в воздухе¹. Метод определения метилового спирта в воздухе основан на окислении его в формальдегид и определении последнего фуксиносернистым реактивом.

Воздух цеха просасывается через три газовых поглотителя с дважды перегнанной водой (15 мл в первом, по 10 мл во втором и третьем поглотителе) со скоростью 15—20 л в час, в зависимости от концентрации метилового спирта в воздухе. Для определения предельно допустимой нормы достаточно протянуть 5—10 л воздуха.

Содержимое первых двух поглотителей сливается вместе, а раствор третьего поглотителя анализируется отдельно. В колориметрические пробирки наливают пробы по 5 мл. В такие же пробирки наливают стандартный² раствор метилового спирта, начиная с 0,05—0,1 мл и до 0,7 мл с интервалом в 0,1 мл. Во всех пробирках объем жидкости доводят водой до 5 мл. Затем в пробы и в стандартный ряд добавляют по 1 мл 25% (по объему) серной кислоты и по 0,5 мл 2% перманганата калия (KMnO_4). Встряхивают каждую пробирку отдельно, но все одинаково интенсивно; через 5 минут в каждую пробирку прибавляют 5% бисульфита или сульфита натрия до обесцвечивания избытка перманганата. Встряхивая пробирки, уравнивают водой количество прибавленных капель бисульфита и, наконец, приливают во все пробирки по 0,5 мл фуксиносернистого реактива. Через 40 минут колориметрируют (приготовление реактива см. стр. 85).

Содержание метилового спирта в 1 л воздуха вычисляется по формуле:

$$x = \frac{a \cdot c}{b \cdot v},$$

где a — количество метанола, находящееся в той пробирке шкалы, которой соответствовала проба;

b — количество поглотительного раствора, взятого для анализа;

c — все количество поглотительного раствора;

v — объем протянутого воздуха.

Так как только метиловый спирт при окислении дает формальдегид, то метод этот специфичен в присутствии других спиртов, альдегидов (кроме формальдегида), кислот и органических соединений, не образующих формальдегида в данных условиях реакции.

Определению мешает присутствие метиловых эфиров, которые, гидролизуясь, дают метиловый спирт и тем самым увеличивают результат определения.

¹ Описание определения принадлежит С. Л. Гинзбург.

² Стандартный раствор метилового спирта — водный раствор его, содержащий 0,25 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в 1 мл раствора. Метиловый спирт для этого готовится настаиванием в течение нескольких дней с CaO , а затем перегонкой при $64,7^\circ$.

ЭТИЛОВЫЙ (ВИННЫЙ) СПИРТ

(C₂H₅OH — этанол)

Реакции. Этиловый спирт переходит в первых порциях дестиллята. Для открытия последний подвергают повторным перегонкам (см. «Метиловый алкоголь»), а с дестиллятом производят следующие реакции:

1. К части дестиллята прибавляют едкого натра или раствора карбоната калия и растертого в порошок нода или раствора нода в присутствии нодида калия до слабожелтого окрашивания и слабо нагревают (не выше 60°). При этом ощущается запах нодоформа; при большом количестве спирта и п р и с т о я н и и получается осадок н о д о ф о р м а. Под микроскопом наблюдаются характерные шестиугольные таблички и звездочки.

- 1) $\text{J}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaJ} + \text{HOJ}.$
- 2) $\text{HOJ} + \text{NaOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NaOJ}.$
- 3) $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} + \text{NaOJ} \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{CON} + \text{H}_2\text{O} + \text{NaJ}.$
- 4) $\text{CH}_3 \cdot \text{CON} + 3\text{NaOJ} \rightarrow \text{CJ}_3 \cdot \text{CON} + 3\text{NaOH}.$
- 5) $\text{CJ}_3 \cdot \text{CON} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CHJ}_3 + \text{HCOONa}.$

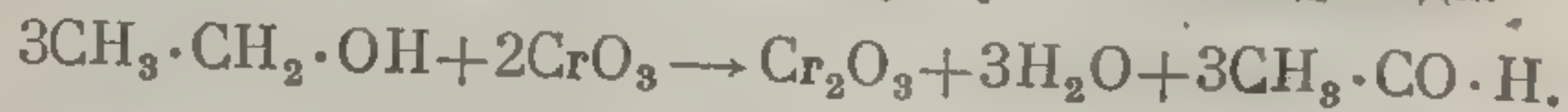
Реакцию образования нодоформа, кроме C₂H₅OH, дает ряд веществ, имеющих или способных дать группировку CH₃CO—, например, ацетон (CH₃—CO·CH₃) и прежде всего молочная кислота (CH₃—CH·COOH), присутствующая всегда в больших или меньших

ОН

количествах в содержимом желудка, во внутренних органах трупа и пр.

Поэтому при исследовании внутренних органов имеет значение лишь отрицательный результат реакции, доказывающий *отсутствие винного спирта*.

2. Часть дестиллята смешивают с разведенной серной кислотой (10%) и добавляют раствор двуххромовокислого калия до оранжево-красного оттенка жидкости. При стоянии без нагревания ощущается запах уксусного альдегида:



Положительный результат реакции также не может служить окончательным доказательством присутствия винного спирта.

Более доказательно образование сложных эфиров по их характерным запахам.

3. В части перегона растворяют ацетат натрия в избытке и добавляют осторожно, по каплям, при охлаждении концентрированную серную кислоту в двукратном объеме. При слабом нагревании ощущается запах *уксусноэтилового эфира*. Полезно содержимое пробирки растворить при охлаждении в воде и добавить несколько капель разведенного раствора перманганата калия для

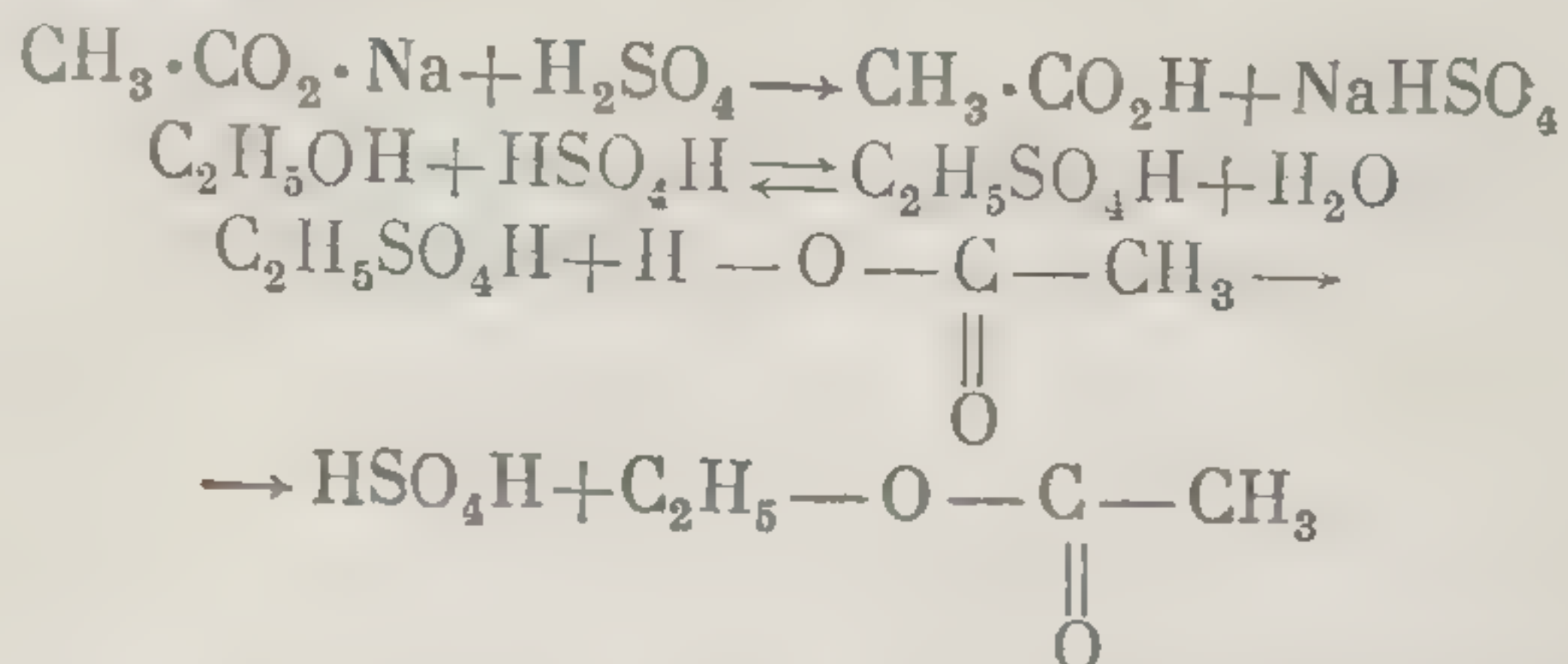
унич
высту

4.
хлори
(10%)
зоилх
ноэти

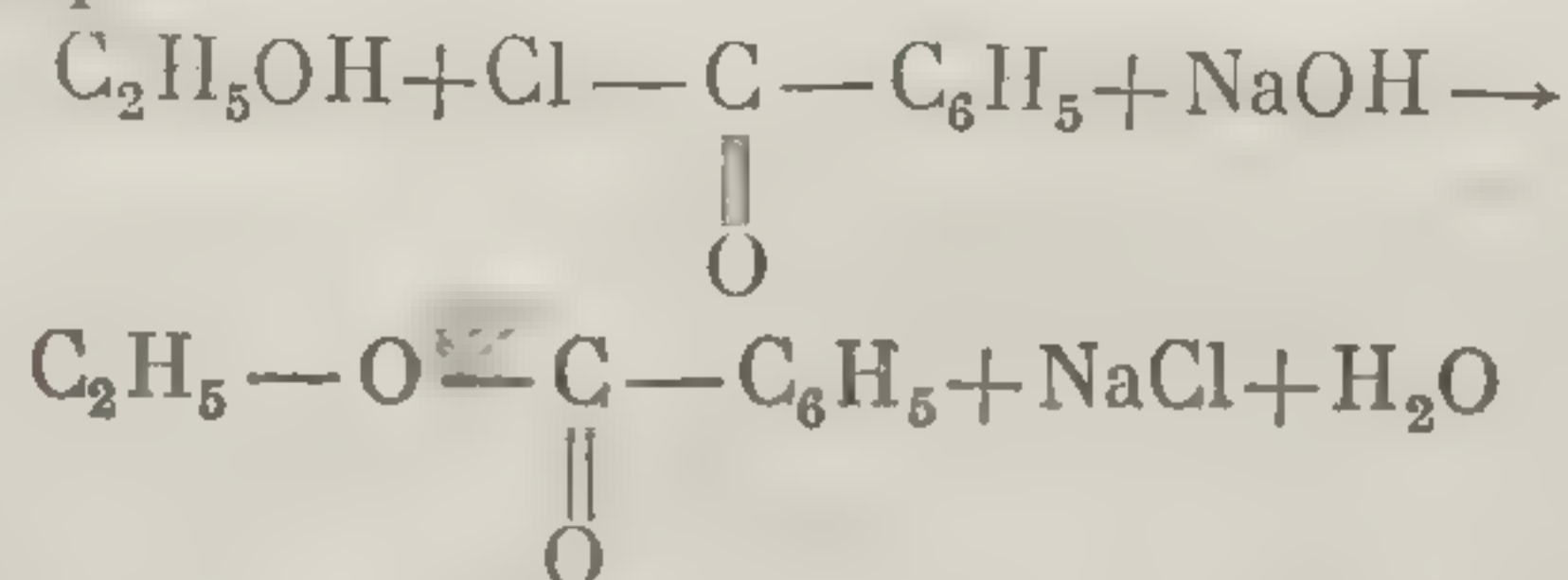
Ме
Поэтом
спирта
Кол
выведе
опреде
ную ча
ствени
чения.
Опи
делени
хромат

1 II
во внутр
следую
Blut, 19
barkeit
Пре
C. Hegle
1934.
Авто
+ H₂SO₄
М. I
определе
о количе
судебнох
ствия ми

уничтожения постороннего запаха; при этом запах ацетата этила выступает резче.



4. Часть дистиллята смешивают с несколькими каплями *бензоилхлорида* ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$), добавляют по каплям раствора едкого натра (10%) при взбалтывании, до уничтожения удушливого запаха бензоилхлорида. При этом появляется характерный запах бензоэтилового эфира.



Метилловый эфир бензойной кислоты имеет похожий запах. Поэтому реакция доказательна только в отсутствие метилового спирта.

Количественное определение. Вследствие быстрого окисления, выведения из организма, улетучивания и пр. при количественных определениях во внутренних органах находят лишь незначительную часть (следы) введенного количества спирта, так что количественное определение обыкновенно не имеет практического значения.

Описан весьма большой ряд способов количественного определения этилового спирта¹, основанных на окислении этанола бихроматом или перманганатом в кислых растворах.

¹ Из весьма обширной литературы по вопросу об определении алкоголя во внутренних органах и других биологических объектах мы приводим лишь следующие работы: E. Widmark, *Mikrobestimmung des Aethylalkohol im Blut*, 1934. E. Widmark, *Die theoretischen Grundlagen praktischen Verwendbarkeit der gerätlichen medizinischen Alkoholbestimmung*, 1932 (монография).

Предосторожности в выводах из результатов анализа по Видмарку. — C. Hegler, *Dtsch. Med. Wschr.*, 61, 288, B. B. Olszewski, *Chem. Zbl.*, 11, 3016, 1934.

Автор определяет этанол в свежих органах по Иккелю (окисление $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$) по удалении кислых и основных летучих веществ.

М. Неймарк и Е. Видмарк (Реф. в *Chem. Abstr.*, 36, 61, 1942) в отношении определения этилового спирта в слюне приходят к заключению, что судить о количестве этилового алкоголя в крови по количеству его в слюне для целей судебнохимических не рекомендуется (посторонние вещества, продукты действия микроорганизмов и т. д.).

Один из способов (способ Видмарка) широко применяется за рубежом для количественного определения винного спирта у живых лиц с целью определения степени их опьянения. В настоящее время после соответствующей проверки этот метод начинает применяться и в отдельных лабораториях СССР¹.

Принцип метода. Принцип микрометода количественного определения алкоголя в крови состоит в том, что спирт из взятой навески крови отгоняется путем суховоздушной дестилляции и поглощается строго определенным количеством смеси хромпика и концентрированной серной кислоты. Поглощенный спирт вступает в реакцию с хромпиком, при этом спирт окисляется, а хромпик восстанавливается (хром из шестивалентного состояния переходит в трехвалентное). Исходя из количеств хромпика взятого и остаточного, вычисляют количество его, пошедшее на окисление спирта, поглощенного из крови. Помножив это количество на соответствующий коэффициент, получают количество спирта, находящегося в исследованном образце.

Техника определения. Отвешивание крови для исследования производится в специальном капилляре емкостью около 0,2 мл (рис. 6). Капилляр наполняется при помощи специальной микропипетки (рис. 7) сывороткой крови, в случае же ее отсутствия самой кровью, а затем взвешивается на торсионных весах (рис. 8), если же таковых не имеется, — на аналитических (капилляр помещается на весы в подвешенном состоянии). После этого кровь выдувается из капилляра при помощи соответствующего диаметра резиновой трубочки в чашечку колбы, в которой идет суховоздушная отгонка спирта (см. ниже). Капилляр, освобожденный от крови, вновь взвешивается. Разница между первым взвешиванием капилляра (с кровью) и вторым (без крови) будет являться навеской крови, на которую и производится перерасчет найденного алкоголя.

Суховоздушная отгонка спирта из взятой навески крови производится в специальной конической колбочке емкостью 50—100 мл (рис. 9), закрывающейся притертой стеклянной пробкой, к нижней части которой прикреплена при помощи стеклянной наложки чашечка для навески испытуемого вещества. На пробке с боков и на горле колбы снаружи имеются расположенные на противоположных сторонах два крючка, причем свободные концы их на пробке обращены вверх, а на колбочке вниз. Указанные крючки предназначены для надевания на них резиновых колец или специальных пружинок, при помощи которых пробка удерживается в горле колбы, благодаря чему предупреждается нарушение герметичности ее.

Перед тем как помещать взятую навеску крови в предназначенную для нее чашечку, в колбу вносится при помощи шприца или же пипетки 1 мл раствора хромпика в концентрированной серной

¹ Описание принадлежит С. М. Соколову и Е. С. Ковалевой.

кисл
1 00
наве
них



Рис.
отве
Кол
ния ал
опытов
воздуш
си. Пос
с их со
и с ко
Для
голя в
определ

кислоте, изготовленный по следующей прописи: 2,5 г хромпика на 1 000 мл концентрированной серной кислоты.

Для взаимного контроля проводимого опыта берется не одна навеска крови из испытуемого образца, а две или три, и каждая из них помещается в отдельные колбочки.



Рис. 6. Капилляр для отвешивания крови.



Рис. 7. Микропипетка.



Рис. 8. Торсионные весы.

Количество хромпика в смеси, предназначенной для поглощения алкоголя из крови, определяется путем постановки слепых опытов, для чего в две такие же колбы, в каких производится сухо-воздушная перегонка спирта (см. выше), вносится по 1 мл этой смеси. После этого колбы закрываются пробками и с ними, а также и с их содержимым (с раствором хромпика) поступают так же, как и с колбами, в которые помещены навески крови (см. ниже).

Для проверки правильности проводимых определений алкоголя в крови ставят два-три параллельных контрольных опыта с определенным количеством 2% винного спирта, при этом берут его

для каждого опыта 0,1—0,2 г. Дальше со взятыми навесками спирта поступают так же, как и с навесками крови.

Количественное определение спирта в крови, следовательно, проводится таким образом: берут 6—8 описанных выше колб для суховоздушной перегонки и вносят в каждую из них по 1 мл изготовленной по вышеприведенной прописи смеси хромпика и концентрированной серной кислоты. Отмеривание смеси произво-

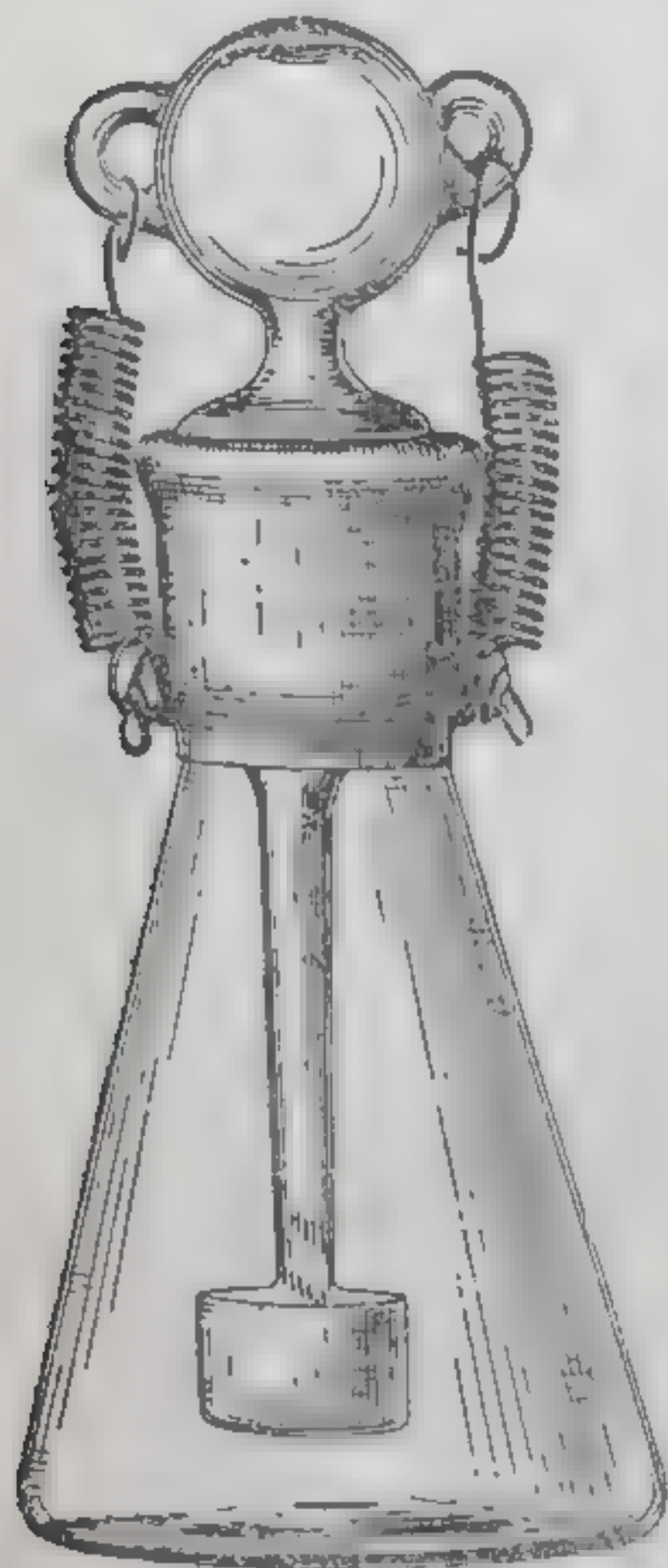


Рис. 9. Колба для суховоздушной отгонки спирта из крови.

дится или специальным стеклянным шприцем, или же пипеткой. После этого в 2—3 колбы (чашечки их) помещают взятые указанным способом навески исследуемого образца крови; в 2—3 колбы помещают навески 2% спирта, взятые так же, как и кровь; чашечки же остальных 2 колб (слепые опыты) остаются пустыми. После этого колбы закрываются пробками, которые прикрепляют при помощи резиновых колец или же пружинок к горлам колб, и помещают их на 2 часа в термостат, нагретый до 56—57°.

По истечении 2 часов все колбы вынимают из термостата, помещают в темный ящик, где медленно их охлаждают при комнатной температуре. После этого в каждую колбу вносится пипеткой по 25 мл дистиллированной воды и по 1 мл 5% раствора иодида калия. Внесенный в колбы иодид калия вступает в реакцию с невосстановившимся остаточным количеством хромпика; в результате этого выделяется свободный иод, который оттитровывается из микробюретки 0,01 н. раствором гипосульфита. К титрованию приступают через 1—2 минуты после прибавления иодида калия. Титрование первоначально ведется до светложелтого цвета жидкости, затем прибавляется раствор крахмала, и титрование продолжается до исчезновения появившегося от него синего окрашивания (до обесцвечивания раствора). Последующее посивение оттитрованной жидкости во внимание не принимается.

Расчеты количественного определения алкоголя. Количество обнаруженного в крови алкоголя, а также количество его в контрольных опытах выражается в промилли-процентах (количество миллиграммов на 1 г) и высчитывается по следующей формуле:

$$\text{Количество алкоголя} = \frac{(a - b) \cdot 0,113 \cdot 1000}{c},$$

где: a — количество миллилитров 0,01 н. раствора гипосульфита (среднее из двух поставленных проб), пошедших для

6 —

(a—b) —

c —

0,113 —

При у
раженно

Расче
изводятс
ленных

В слу
ные резу

При о
слепые и

При н
установле
данными:

Колич
ведение ав
не может

При 2
шофер ни

П
для вз
вать и
тически

По да
с кровью
таты до 0
ся в неко
ления сп
результат
венному

Питри
ный метод
лизной пр
при взаим

1. Опис

титрования слепых опытов, соответствующее такому же количеству 0,01 н. раствора хромпика, внесенном; в каждую из колб;

- б — количество миллилитров 0,01 н. раствора гипосульфита, пошедшее для титрования остаточного хромпика в пробах с кровью или же с навесками спирта, соответствующее такому же количеству 0,01 н. раствора хромпика;
- (а—б) — количество миллилитров 0,01 н. хромпика, пошедшее для реакции с поглощенным из крови алкоголем или же с поглощенным спиртом из контрольных проб;
- с — навеска крови (сыворотки) в миллиграммах; при контроле же навеска 2% винного спирта;
- 0,113 — количество миллиграммов алкоголя, соответствующее 1 мл 0,01 н. раствора хромпика.

При умножении на 1 000 получают количество алкоголя, выраженное в миллиграмм-процентах.

Расчеты для каждой навески крови и спирта (в контроле) производятся отдельно; при выводах же берется среднее из поставленных опытов.

В случаях, когда вместо крови бралась ее сыворотка, полученные результаты делят на 1,2.

При одновременном определении алкоголя в нескольких образцах крови слепые и контрольные пробы ставятся общие для исследуемых образцов.

При количественном определении алкоголя в крови шоферов с целью установления способности их вести автомашину пользуются следующими данными:

Количество спирта 0,5—1,5‰ уже оказывает влияние на уверенное ведение автомашины. 1,5‰ и выше оказывает такое влияние, что шофер не может вести машину по оживленной улице.

При 2,5‰ и выше наблюдаются клинические явления отравления, и шофер ни при каких условиях не может вести машину.

П р и м е ч а н и е. В случае отсутствия специальных капилляров для взятия навески крови (сыворотки) кровь (сыворотку) можно отвешивать прямо в чашечку колбы для суховоздушной перегонки (на аналитических весах).

По данным судебного химика Е. С. Ковалевой, метод Впдмарка с кровью различной степени гниlostности дает завышенные результаты до 0,5‰. Этот метод в настоящее время начинает применяться в некоторых лабораториях СССР и для количественного определения спирта в крови из гнилых трупов, при этом в полученные результаты вносится поправка на гниlostность (0,5‰). Количественному определению предшествует качественное открытие.

Нитритный метод количественного определения алкоголя¹. Нитритный метод количественного определения алкоголя применялся в гидролизной промышленности и основан на реакции образования этилнитрита при взаимодействии спирта и азотистой кислоты. Образующийся этил-

¹ Описание принадлежит С. М. Соколову и Е. С. Ковалевой.

нитрит извлекается четыреххлористым углеродом, а затем омыляется раствором виннокаменной кислоты с сульфаниловой кислотой. Образующаяся при этом азотистая кислота диазотирует сульфаниловую кислоту. Полученное диазосоединение с солянокислым раствором альфа-нафтиламина дает азокраску, которая растворяется в едком натре и колориметрируется.

Техника определения. В одну делительную воронку (100 мл) наливают 5 мл очищенного четыреххлористого углерода¹, в другую — 20 мл десятиormalного раствора едкого натра, в третью — 10 мл раствора виннокаменной и сульфаниловой кислоты (10 г сульфаниловой кислоты + 100 г виннокаменной кислоты + 500 г дистиллированной воды).

В первую воронку последовательно добавляется 20 мл испытуемого раствора, 1 мл 5 н. раствора соляной кислоты и 2 мл раствора нитрита натрия (25 г на 100 г воды). Воронка быстро закрывается и встряхивается в течение 1 минуты для извлечения четыреххлористым углеродом образовавшегося этилнитрита. После разделения слоев нижний слой четыреххлористого углерода с растворенным в нем этилнитритом сливается осторожно во вторую воронку. Содержимое второй воронки встряхивается (с едким натром) в течение 1 минуты для очистки от окислов азота. После разделения слоев четыреххлористый углерод сливается в третью воронку, вторая воронка также промывается новой порцией четыреххлористого углерода. В третьей воронке раствор этилнитрита в четыреххлористом углероде встряхивается с 10 мл раствора виннокаменной и сульфаниловой кислоты в течение 3 минут. После разделения слоев четыреххлористый углерод удаляется, а к водному раствору диазотированной сульфаниловой кислоты добавляется 10 мл солянокислого раствора альфа-нафтиламина (1,6 г альфа-нафтиламина + 3 мл 5 н. раствора соляной кислоты + 500 мл дистиллированной воды). Содержимое третьей воронки встряхивается 3 минуты. Образовавшийся осадок азокраски растворяется в 25 мл 5% раствора едкого натра. Раствор сливается в мерную колбу, доводится водой до метки и колориметрируется при помощи электрофотоколориметра или же визуалью со стандартными растворами.

Описанный метод приспособлен Е. С. Ковалевой для количественного определения алкоголя в крови трупов; для этого навеску крови в количестве 30 г перегоняют с водяным паром. Отгона собирают не менее 300 мл, затем его подщелачивают едким натром и вновь перегоняют, но не с дефлематором, а из колбы Вюрца, при этом дестиллята собирают не менее 200 мл в мерную колбу.

Для получения азокраски необходимо брать такое количество второго дестиллята, чтобы находящийся во взятой пробе этиловый спирт был полностью превращен в этилнитрит. Это может быть проверено постановкой параллельных опытов с различными количествами дестиллята.

Установлено, что при нахождении в исследуемой крови 3‰ спирта следует брать дестиллята 10 мл при взаимодействии с реактивами по указанной выше прописи.

Многие летучие, имеющие судебно-медицинское значение вещества, как-то: формальдегид, уксусный ангидрид, хлороформ, хлоралгидрат, дихлорэтан, фенолы, бензол, анилин, серный эфир, ацетон, скипидар, своим присутствием в исследуемом объекте количественному определению этилового (винного) спирта не мешают. Летучие спирты (метиловый, пропиловый, бутиловые и амиловые) ведут себя так же, как этиловый спирт (дают эфиры азотистой кислоты). Следовательно, по нитритному методу определяется суммарное содержание спиртов в исследуемом материале.

¹ При нитритном методе должен применяться четыреххлористый углерод, не дающий при постановке контрольного опыта азокраски. Для очистки четыреххлористый углерод нагревается с 50 мл 3% раствора перманганата калия + 25 мл 5% раствора едкого натра в колбе с обратным холодильником в течение 2 часов. После этого слой четыреххлористого углерода отделяется, промывается водой и отгоняется.

Нитр
и к крови
ее особог
повышени

Для
личных
и пр.) их
му весу,
справочн
продукто
сел и
(стр. 86)

Токсик
отравлен
решать
данные в
са. К том
как выше
вещества
ляется ли

Но ча
вопроса,
ли он пе
Для р
винный с
ганов тру
спирта не
судебных

Реакции
главной со
гов этило
тию изоам
Дестил
двух фарф
стый остат
1. Одну
несколько
ганата ка
24 часа, доб
этого врем
лерианово

Нитритный способ количественного определения спирта можно применять и к крови из загнивших трупов, так как продукты гнилостного разложения ее особого влияния на получаемые результаты не оказывают — происходит повышение результатов лишь до 0,1‰.

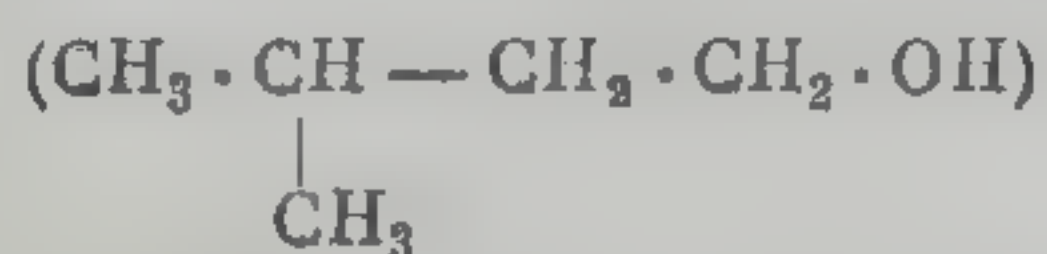
Для количественного определения этилового спирта в различных жидкостях (например, одеколоне, настойках, водках и пр.) их перегоняют и в дистилляте определяют спирт по удельному весу, пользуясь соответствующими таблицами в химических справочниках и руководствами по анализу пищевых и вкусовых продуктов. При этом для удаления летучих кислот, эфирных масел и пр. поступают, как описано при метиловом спирте (стр. 86).

Токсикологическое значение. Несмотря на частые случаи отравлений со смертельным исходом, химику не всегда приходится решать вопрос о наличии винного спирта: обстоятельства дела, данные вскрытия обыкновенно без него дают решение этого вопроса. К тому же быстрое сгорание и выделение спирта из организма, как выше сказано, ведут к открытию лишь малой части принятого вещества, вследствие чего нельзя уже сделать заключения, является ли в данном случае спирт ядом.

Но часто для судебноследственных органов важно решение вопроса, пил ли умерший перед смертью спиртные напитки, был ли он перед смертью в опьяненном состоянии.

Для решения этого вопроса и производится исследование на винный спирт, если только «забота» о сохранении внутренних органов трупа от гниения консервированием их при помощи винного спирта не лишила химика возможности произвести нужное для судебных органов исследование.

АМИЛОВЫЙ (ИЗОАМИЛОВЫЙ) АЛКОГОЛЬ

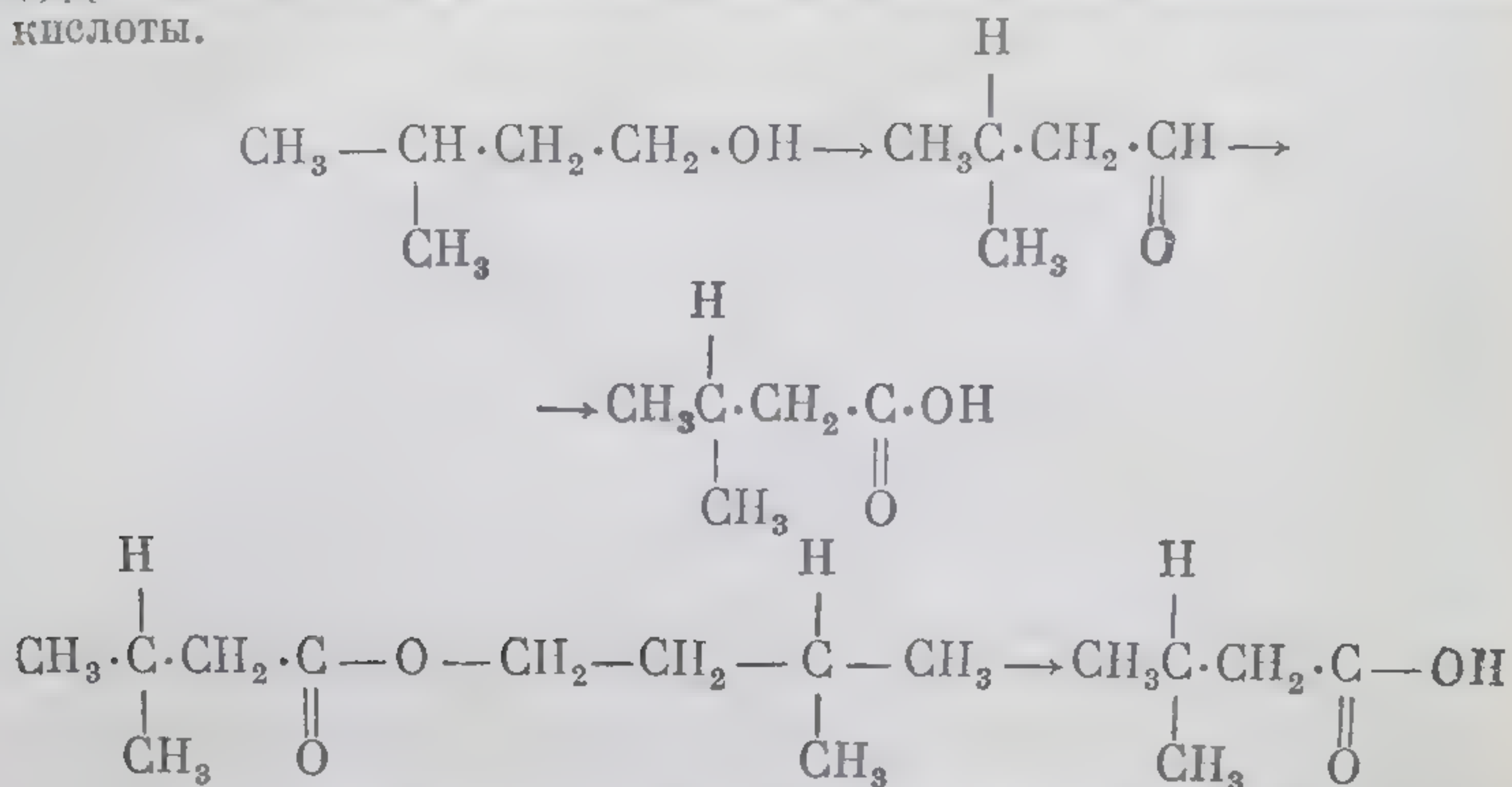


Реакции и ход открытия. Изоамиловый алкоголь является главной составной частью *сивушного масла* (смеси высших гомологов этилового спирта), открытие которого и сводится к открытию изоамилового алкоголя.

Дистиллят извлекают эфиром. Эфирную вытяжку испаряют в *двух* фарфоровых чашечках при комнатной температуре. Маслянистый остаток имеет запах амилового алкоголя.

1. Одну часть остатка смывают водой в пробирку, прибавляют несколько капель разведенной серной кислоты и раствора перманганата калия (1 : 1 000) до розовой окраски и оставляют на 24 часа, добавляя перманганат калия при обесцвечивании. В течение этого времени последовательно можно наблюдать запахи изовалерианового альдегида, амилового эфира валериановой кислоты

(фруктовый запах) и, наконец, неприятный запах изовалериановой кислоты.



2. К другой части остатка, прямо в фарфоровой чашечке, прибавляют свежеприготовленного раствора метилвиолета, зеленого от подкисления разведенной соляной кислотой. При этом капли остатка окрашиваются в фиолетовый цвет.

Метилвиолет при добавлении соляной кислоты дает зеленую соль. Эта соль отчасти гидролизована водой. Из продуктов гидролиза амиловый спирт извлекает метилвиолет, окрашиваясь в фиолетовый цвет.

3. Остаток в фарфоровой чашке смешивают с 1—2 каплями концентрированной H_2SO_4 и 2—3 каплями концентрированной CH_3COOH . Нагревают на кипящей водяной бане. Выливают в 10 мл воды — характерный запах уксусноамилового эфира (грушевой эссенции).

Токсикологическое значение. Изоамиловый алкоголь представляет главную составную часть сивушного масла. Последнее употреблялось в народной медицине и служило причиной отравлений. Ядовитость амилового алкоголя повышается от присутствия винного спирта. Содержание уже 0,3% сивушного масла в спиртных напитках считается недопустимым.

Искусственные плодовые эссенции — грушевая и яблочная, представляющие изоамиловые эфиры уксусной и изовалериановой кислоты, вызывали отравления. Неоднократно наблюдались и профессиональные отравления уксусноамиловым эфиром.

Открытие амилового спирта (сивушного масла) в спиртных напитках и в искусственных плодовых эссенциях. 40—50 мл алкогольной жидкости разбавляют водой до содержания 10—15% алкоголя и извлекают 15 мл хлороформа. Вытяжку промывают равным объемом воды, фильтруют через сухой фильтр во взвешенную чашечку и далее поступают, как описано выше ¹.

¹ Надо признать, что все описанные способы количественного определения сивушного масла имеют большие недостатки.

Для получения амилового спирта в сложных эфирах плодовых эссенций последние или дестиллят приготовленных из них фруктовых вод (2—3 бутылки) смешивают с *алкогольным* раствором едкого натра и *кипятят* 2—4 часа с восходящим холодильником до *уничтожения* приятного запаха эфира. Затем разводят водой до содержания 10—15% спирта и извлекают хлороформом. Далее поступают, как описано при извлечении из жидкостей свободного амилового спирта.

Природные плодовые эссенции также могут содержать эфиры амилового спирта, но количество их чрезвычайно ничтожно и вряд ли может быть открыто вышеописанным путем.

АМИЛОВЫЙ ЭФИР АЗОТИСТОЙ КИСЛОТЫ

(нитрит амила, неправильно называемый амилнитрит)¹

Нитрит амила ($C_5H_{11}-O-N=O$) отличается своеобразным плодовым запахом (запах леденцов), сообщая его и дестилляту из внутренних органов, конфет и пр. При достаточном количестве нитрит амила образует капли, почти нерастворимые в воде. Капли дают с раствором *дифениламина* в серной кислоте *синее* окрашивание. Открытие амилового спирта путем окисления см. выше.

ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ



Военное время, затруднения в приобретении спиртных напитков вызвали применение этиленгликоля в качестве их заменителя, чему способствовали его опьяняющие свойства, сладкий вкус и широкое применение его растворов в качестве незамерзающей жидкости для радиаторов моторов (антифриз)². Этиленгликоль долгое время считался безвредным. При этом упускалось из виду, что этиленгликоль превращается в организме в ядовитую щавелевую кислоту и предшествующие ей продукты неполного окисления, как мономерный глиоксаль ($HCO \cdot CO \cdot H$). Хотя отравления этиленгликолем сопровождаются отложением в органах (в почках) большого количества кристаллов оксалата кальция, так как $H_2C_2O_4$ — продукт окончательного окисления гликоля, однако опыты на животных показывают, что щавелевая кислота лучше переносится животными, чем эквивалентные дозы этиленгликоля, следовательно, токсичность этиленгликоля обуславливается не одной щавелевой кислотой, но и другими продуктами превращения этиленгликоля, например, вышеупомянутым мономерным глиоксалем $HOC-CONH$ — промежуточным продуктом окисления. Неоднократно этилен-

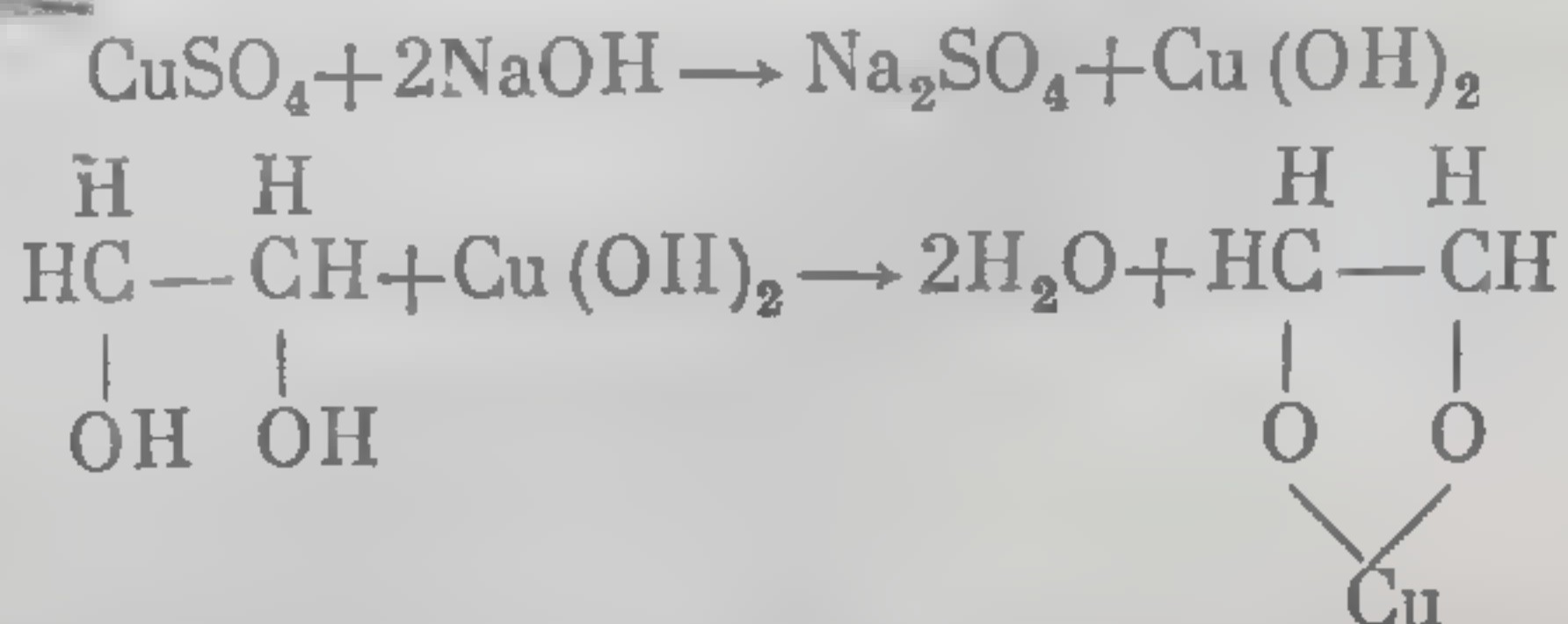
¹ В русском языке определение — существительное — ставится в родительном падеже после определяемого слова, что и принято в современной русской химической номенклатуре: например, нитрит натрия.

² Применяются растворы этиленгликоля сами по себе и с различными добавлениями — предмет многочисленных патентов.

гликоль даже рекомендовался раньше в качестве растворителя для некоторых медикаментов (подкожные инъекции). Многочисленные случаи смертельных отравлений при его применении для питья заставили считать его чрезвычайно ядовитым.

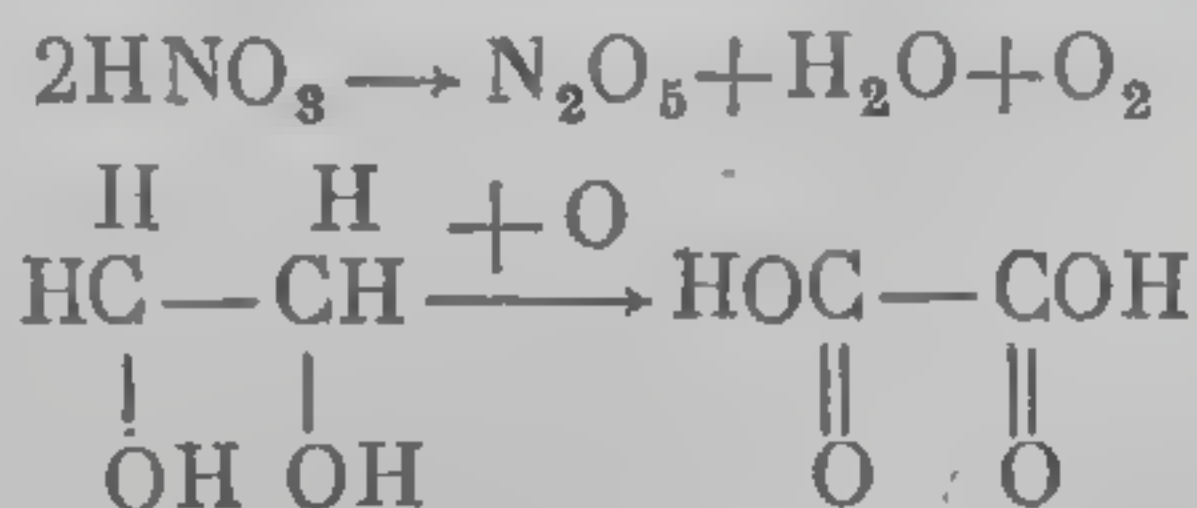
Объектом судебнохимического исследования является и сам этиленгликоль и его смеси. Этиленгликоль представляет бесцветную густую жидкость, похожую на глицерин, с температурой кипения 197° , без запаха, в растворе нейтральной реакции. В следах перегоняется с водяным паром, перегоняется также со спиртом, а еще лучше с бензолом (Ж. А. Х. т. 6, в. 4, 1951 г., Н. Б. Лапкина и В. А. Назаренко). Открытие его сводится к констатированию содержания в нем нескольких гидроксильных групп (многоатомный спирт) и переводению его в щавелевую кислоту.

Реакции этиленгликоля. 1. К жидкости прибавляют избыток едкого натра и по каплям раствор сульфата меди; образующаяся гидрокись меди растворяется с синим окрашиванием.



Отличием от глицерина служит отсутствие образования акролеина при нагревании с NaHSO_4 .

2. Часть жидкости смешивают с 5 частями воды и с азотной кислотой (удельный вес 1,4) и выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане до суха, повторяя эту операцию:



а) Часть кристаллического остатка растворяют в воде. Каплю раствора испытывают раствором дифениламина в концентрированной серной кислоте на отсутствие азотной кислоты. При появлении дифениламина весь раствор снова выпаривают до суха и повторяют операцию до полного удаления азотной кислоты. Затем раствор нейтрализуют аммиаком и прибавляют хлорида кальция: получается осадок CaC_2O_4 , нерастворимый в уксусной кислоте. Под микроскопом оксалат кальция имеет характерное кристаллическое строение. Характерны также и кристаллы оксалата серебра, нерастворимого в 15% HNO_3 .

б) Часть кристаллов смешивают с концентрированной серной кислотой и нагревают: выделяется CO , горящий голубым пламенем.

в) Часть кристаллов растворяют в воде, подкисляют разведенной серной кислотой, добавляют перманганата калия и нагревают до кипения — происходит обесцвечивание.

Открытие этиленгликоля во внутренних органах трупов. (Открытие основывается на летучести следов этиленгликоля с водяным паром¹).

Часть внутренних органов трупов, преимущественно желудка с его содержимым, взятую в возможно большем количестве, подкисляют и подвергают перегонке с водяным паром (при наличии парогенератора); собирают не менее 500 мл дистиллята. Дистиллят смешивают с 5 мл концентрированной азотной кислоты и снова выпаривают, повторяя эту операцию не менее трех раз. Затем остаток высушивают досуха, растворяют в 1—5 мл воды, убеждаются в отсутствии азотной кислоты (проба с дифениламином в концентрированной серной кислоте). В случае ее отсутствия снова разбавляют водой и выпаривают досуха. При надобности операцию повторяют до полного удаления азотной кислоты. Раствор подщелачивают аммиаком, прибавляют хлорида кальция и оставляют на 2—3 суток в теплом месте.

Полученный кристаллический осадок или муть испытывают на нерастворимость в разведенной уксусной кислоте. При наличии в объекте этиленгликоля, в следах перегоняющегося с водяным паром, при таком окислении получается осадок или муть оксалата кальция, нерастворимого в разведенной уксусной кислоте.

Сравнивают под микроскопом формы кристаллов, полученных при вышеприведенной обработке объектов, с кристаллами оксалата кальция, полученными из очень разведенных растворов щавелевой кислоты (форма почтовых конвертов). Положительная проба получается при наличии 0,1 г этиленгликоля в исследуемой части внутренних органов трупов. С успехом можно применить также и реакцию образования оксалата серебра².

БЕНЗОЛ

(C₆H₆)

Реакции и общий ход открытия. Вследствие сильной летучести и изменчивости в организме [C₆H₆ → C₆H₅OH → C₆H₅SO₄K (которая выводится мочой)] в случае отравлений бензол обыкновенно уже не находят при перегонке внутренних органов трупов, хотя в 1943—1944 гг. в лаборатории Московской областной судебно-медицинской экспертизы были случаи нахождения бензола в содержимом желудков лиц, выпивших его взамен спиртных напитков.

Исследование на бензол дистиллята обычно производится только в случае указаний в препроводительном отношении, актах и пр. на необходимость такого исследования. Дистиллят извлекают по

¹ А. Степанов и А. И. Федорова, Методическое письмо Главной судебно-медицинской экспертизы Министерства здравоохранения СССР от 22 мая 1943 года.

² И. М. Коренман, Микрористаллоскопия, 1947.

возможности меньшим количеством хлороформа. При специальном испытании на бензол в приемник помещают хлороформ, в него опускают концы воронки и охлаждают льдом. Возможно также применение четыреххлористого углерода. Хлороформ отделяют, сушат прокаленным хлоридом кальция и сильно взбалтывают в течение часа с 10% раствором сухого нитрата аммония $[(\text{NH}_4)\text{NO}_3]$ в концентрированной серной кислоте удельного веса 1,84¹.

Раствор нитрата аммония готовится растворением при охлаждении в серной кислоте растертого сухого порошка.

При нитровании сначала ощущается запах нитробензола ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$), переходящего затем в динитробензол:



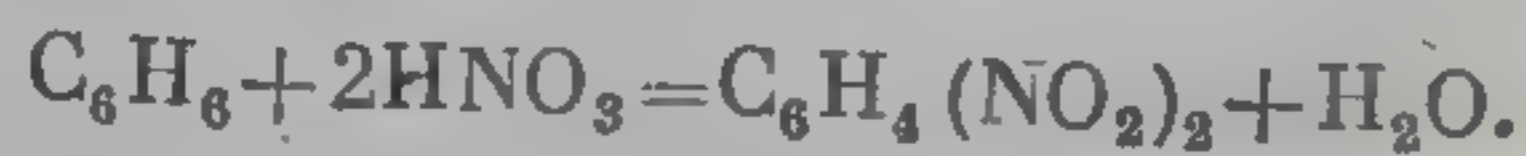
Смесь по охлаждении выливают в воду, нейтрализуют аммиаком, сильно взбалтывают, отстаивают, отделяют хлороформ; кислый раствор повторно извлекают хлороформом.

Хлороформ фильтруют через сухой фильтр и испаряют во взвешенной чашечке или колбочке на водяной бане; остаток динитробензола $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2]$, если можно, взвешивают. Затем остаток растворяют в *ацетоне* и осторожно, по каплям (2—4), добавляют 5% раствор едкого натра: появляется сине-фиолетовое окрашивание².

Источники отравлений и токсикологическое значение. «Технический» бензол содержит обыкновенно примесь его гомологов (толуола и ксилолов). Широкое применение бензола в промышленности при его летучести сравнительно часто при вдыхании его паров вызывает острые и хронические отравления, приводившие иногда к смерти.

Из случаев, прошедших через судебно-химическую лабораторию, можно привести один случай, повлекший смерть двух рабочих: один из них обмазывал внутреннюю стенку парового котла мастикой из пека (каменно-угольной смолы), растворенного в «техническом» бензоле (содержащем гомологи бензола), слегка обогревая стенки. Пары бензола вызвали смерть его и его товарища, спустившегося к нему в котел.

Открытие и определение паров бензола в воздухе промышленных предприятий³. Метод основан на нитровании бензола до динитробензола:



Образующийся динитробензол определяется колориметрически в растворе ацетона или бутанона со щелочью по характерной красно-фиолетовой окраске.

¹ См. А. Степанов, Журнал прикладной химии, т. I, 195, 1924.

² Впервые сообщение об этом способе сделано на совещании II съезда по профессиональной гигиене в мае 1927 г. (А. Степанов).

³ Описание принадлежит М. Быховской, Журнал химической промышленности, № 7, 1947.

Поглощение паров бензола из воздуха производится в два последовательно соединенных поглотительных прибора (рис. 10) с 2 мл нитрующей смеси (раствор 10 г нитрата аммония в 100 мл серной кислоты уд. в. 1,84) в каждом. Скорость протягивания воздуха 10—15 л в час.

Общее количество воздуха, взятого для анализа, не более 3—5 л. Непосредственно у источника выделения паров бензола в воздух достаточно отобрать 0,5—1 л воздуха.

Паряду с аспирационным методом, отбор воздуха можно производить в эвакуированные бутылки емкостью 0,5—1 л, при этом в бутылку предварительно впосится 4 мл нитрационной смеси. После отбора пробы бутылку оставляется на 1—2 часа; время от времени стенки бутылки смываются нитрующей смесью.

При пневматической окраске и во всех тех случаях, когда бензол находится в воздухе в виде тумана, отбор пробы воздуха производится только в эвакуированные бутылки.

Анализ пробы. Анализ пробы состоит из нескольких операций: 1. Нейтрализация пробы. 2. Извлечение динитробензола. 3. Приготовление стандартной шкалы. 4. Колориметрирование.

Нейтрализация пробы. В колбу емкостью 100 мл, содержащую 4 мл насыщенного раствора ацетата натрия (125 г ацетата натрия растворяют при нагревании в 100 мл воды), сливается раствор из обоих поглотительных приборов. Каждый поглотительный прибор ополаскивается 2 мл ацетата натрия и полученный раствор сливается в те же колбы. Далее производится нейтрализация раствора 25% аммиаком до слабо щелочной реакции по лакмусовой бумажке (на нейтрализацию раствора требуется около 13 мл 25% аммиака).

Нейтрализация производится прибавлением аммиака из бюретки небольшими порциями при охлаждении колбы в ванне с холодной водой. Работают под вытяжным шкафом с опущенной дверкой через открытую форточку. Работающему рекомендуется при этом надеть предохранительные очки.

В случае отбора воздуха в эвакуированные бутылки нейтрализация раствора производится в них же. Для этого в бутылку вносится 8 мл насыщенного раствора ацетата натрия и далее производится нейтрализация аммиаком при охлаждении, как описано выше.

Учитывая необходимость создания определенной плотности раствора, при последующем извлечении динитробензола ацетоном следует придерживаться строгих условий нейтрализации — пользоваться аммиаком концентрации ниже 22% недопустимо. Едкие

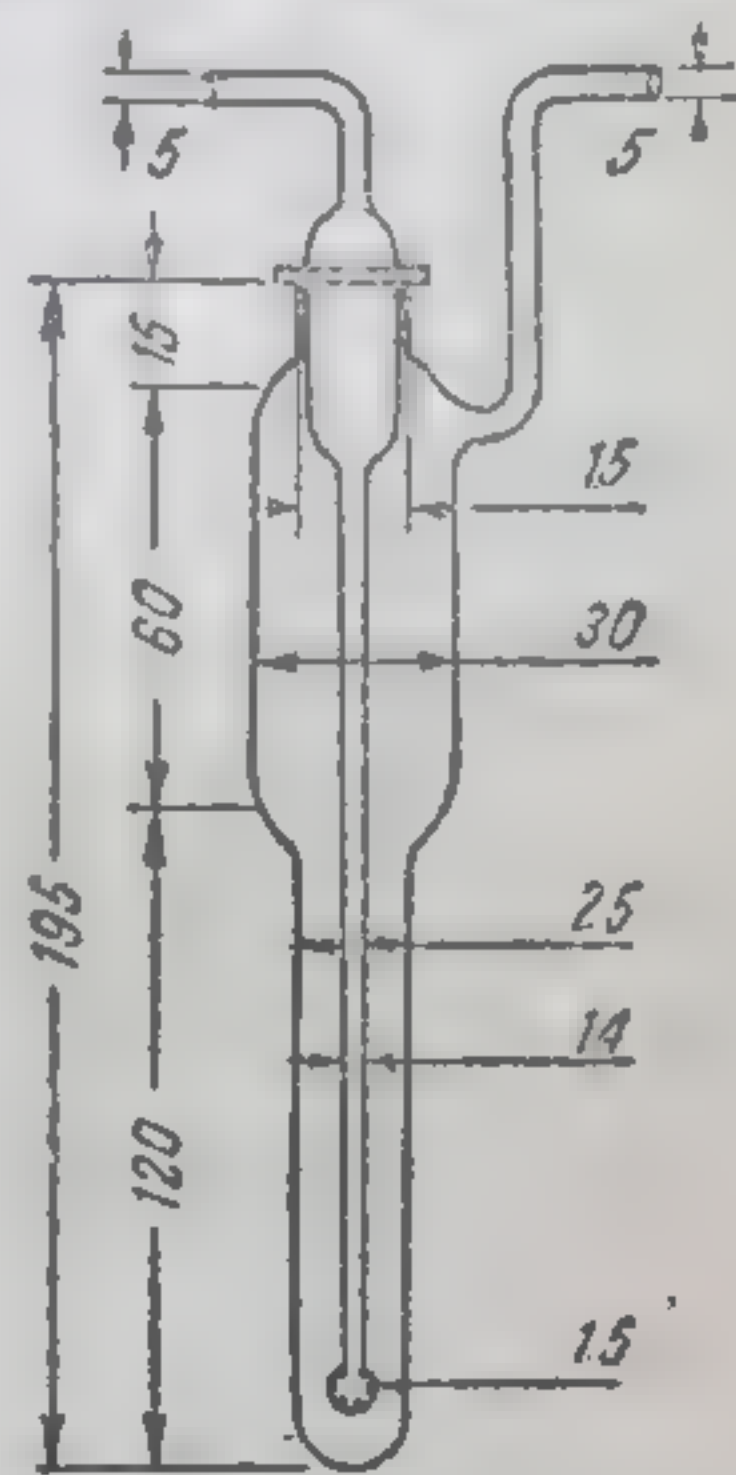


Рис. 10. Поглотительный прибор Института имени Обуха.

щелочи — кали и натр — для нейтрализации также не должны применяться, так как при этом образуются мало растворимые соли.

Извлечение динитробензола ацетоном. Нейтрализованная проба нагревается до 70° и переносится в делительную воронку, туда же прибавляется 10 мл ацетона, и растворы встряхиваются в течение минуты. Температура при этом должна поддерживаться не ниже 40° , в противном случае выкристаллизовываются соли, которые мешают отделению ацетонового раствора.

После расслаивания жидкостей нижний солевой раствор сливается через кран, а оставшийся в воронке ацетоновый раствор сливается через верхнее отверстие делительной воронки в колориметрическую пробирку с притертой пробкой.

Извлечение динитробензола производится до отрицательной реакции на него (после третьего извлечения в части раствора производится качественная реакция со щелочью на динитробензол).

Качественная реакция производится следующим образом: 5 мл ацетонового извлечения вносится в колориметрическую пробирку с притертой пробкой. К раствору добавляется 0,5 мл 40% раствора едкого натра; пробирка закрывается пробкой и раствор сильно встряхивается. Если через 5—10 минут появится фиолетовая окраска, то необходимо произвести еще раз извлечение исследуемого раствора.

Ацетоновые растворы после первого и второго извлечения сливаются вместе и тщательно смешиваются. Для анализа 10 мл смеси первого и второго извлечения вносятся в колориметрическую пробирку.

Ацетоновые растворы дополнительных извлечений анализируются отдельно.

Приготовление стандартной шкалы. Одновременно с обработкой проб готовится стандартная шкала.

Для приготовления шкалы в ряд колб емкостью 100 мл наливается из микробюретки 0,4—0,6—0,8—1 мл стандартного раствора, содержащего 0,02 мг бензола в 1 мл, и такие же количества стандартного раствора, содержащего 0,1 мг бензола в 1 мл. Все растворы доливаются до 4 мл нитрующей смесью. В одну из колб вносится только 4 мл нитрующей смеси для контрольной пробы. (Засасывать стандартный раствор, а также нитрующую смесь ртом категорически воспрещается.)

Все растворы стандартной шкалы подвергаются точно такой же обработке, как и исследуемые пробы, т. е. в каждую колбу прибавляется 8 мл насыщенного раствора ацетата натрия и при охлаждении растворы нейтрализуются аммиаком до слабо щелочной реакции по лакмусовой бумажке. Нейтрализованный раствор переносится в делительную воронку и динитробензол дважды извлекается ацетоном, каждый раз по 10 мл. Более двух раз извлекать стандартные растворы нет надобности, так как экспериментально установлено, что такие количества динитробензола при этом извле-

каются полностью. После извлечения 10 мл смеси I и II ацетонового раствора переносятся в колориметрические пробирки.

Колориметрирование. Во все пробирки анализируемых проб и стандартной шкалы прибавляется по 1 мл 40% раствора едкого натра, пробирки закрывают пробками и сильно встряхивают. Через 15 минут на белом фоне сравнивают интенсивность окраски пробы со стандартной шкалой.

Едкое кали для этой цели применять не следует, так как образующиеся при этом окраски чрезвычайно неустойчивы — через 5 минут они заметно ослабевают, а через 10—15 минут исчезают.

Если окраска в пробе интенсивнее последней пробирки стандартной шкалы, то определяется ее приблизительная концентрация разбавлением пробы обработанным ацетоном и далее из оставшейся запасной части пробы берется определенное количество жидкости (ориентируясь по приблизительной концентрации) и доводится обработанным ацетоном до 10 мл. Для колориметрирования не используется и оставшаяся запасная часть стандартной шкалы.

Если заранее известно, что в пробе содержится большое количество бензола, то можно взять для анализа не 10 мл ацетонового извлечения, а соответственно меньшее количество — 1—5 мл. Раствор доводится до 10 мл обработанным ацетоном, затем прибавляется щелочь, растворы встряхиваются и производится колориметрирование.

100 мл ацетона и 100 мл нейтрализованной смеси встряхивают в течение минуты в делительной воронке. После разделения слоев ацетоновый слой отделяется от солевого раствора через верхнее отверстие делительной воронки, солевой сливается через кран. Обработанный ацетон готовится в день анализа.

Примечания к работе при извлечении динитробензола бутаном (метилэтилкетонем). При работе с бутаном отбор пробы воздуха и анализ производятся так же, как и при работе с ацетоном, со следующими изменениями:

а) Вместо ацетата натрия для разбавления нитрующей смеси применяется дистиллированная вода (на 4 мл нитросмеси 8 мл воды).

б) Нейтрализацию растворов можно производить 25% аммиаком или 40% едким натром.

в) При нейтрализации 40% едким натром извлечение динитробензола производится бутаном из раствора, подогретого до 30—35°. При нейтрализации 25% аммиаком подогревания растворов до извлечения не требуется.

Отработанный ацетон и бутанон после очистки могут быть опять применены для работы. Для этого щелочь отделяется от раствора и раствор дважды перегоняется.

Количество бензола, выраженное в миллиграммах, в 1 л воздуха рассчитывается по следующей формуле:

$$\frac{a \cdot c}{b \cdot v_0},$$

где a — количество бензола в миллиграммах, содержащееся в пробирке стандартной шкалы, интенсивность окраски которой подходит к исследуемой пробе;

b — количество миллилитров ацетонового раствора, взятого для анализа;

c — общий объем смеси ацетонового раствора после первого и второго извлечения;

c_0 — количество воздуха, протянутого для анализа в литрах, приведенное к нормальным условиям.

При обнаружении бензола в третьем и четвертом извлечении расчет производится по этой же формуле. Полученные количества бензола затем складываются.

Приведение объема воздуха к нормальным условиям производится по описанному на стр. 309.

Чувствительность и точность метода. При работе с ацетоном минимально обнаруживаемое количество бензола составляет 0,002 мг в 10 мл колориметрируемого объема, при работе с метилэтилкетон — 0,001 мг.

Точность определения — 0,002 мг.

Метод не специфичен в присутствии нитробензола, хлорбензола, толуола, ксилола и других ароматических углеводородов.

Бутилацетат, амилацетат, ацетон и бутиловый спирт не дают этой реакции и в количестве до 2 мг в колориметрируемом объеме не мешают определению.

При количествах выше 2 мг в колориметрируемом объеме изменяются оттенки окрасок.

ТОЛУОЛ ($C_6H_5 \cdot CH_3$)

Имеет токсикологическое значение определение толуола наряду с бензолом.

Определение паров бензола и толуола при совместном присутствии¹. Метод основан на нитровании толуола до тринитротолуола в таких условиях, при которых бензол нитруется только до динитробензола. Тринитротолуол и динитробензол определяют колориметрически.

а) **Ход определения при применении ацетона.**

Реактивы. 1. Поглотительный раствор — нитрующая смесь — 10% раствор нитрата аммония в концентрированной серной кислоте удельного веса 1,84. Нитрат аммония должен быть высушен при температуре не выше 80°. 2. Стандартный раствор бензола в нитрующей смеси с содержанием 0,1 мг бензола в 1 мл. 3. Стандартный раствор толуола в нитрующей смеси с содержанием 0,1 мг толуола в 1 мл. 4. Аммиак 25%. 5. Едкий натр 40%. 6. Эфир диэтиловый. 7. Ацетон перегнанный. 8. Спирт этиловый. 9. 5% раствор едкого кали. 10. Разбавленная в 5 раз дистиллированной водой нитросмесь.

¹ М. С. Быховская, Заводская лаборатория, № 6, 1945.

Для приготовления стандартного раствора в мерную колбу с притертой пробкой емкостью 25 мл вносят 5 мл нитрующей смеси и взвешивают на аналитических весах; туда же прибавляют 0,05 мл бензола и снова взвешивают. Разница в весе дает навеску бензола. Раствор в мерной колбе ставят на 30 минут в кипящую водяную баню. По охлаждении доводят нитрующей смесью до метки. Из полученного раствора соответственным разбавлением готовят раствор, 1 мл которого содержит 0,1 мг бензола. Разбавление производится нитросмесью, разведенной в 5 раз дистиллированной водой. Стандартный раствор пригоден к работе в течение 6 месяцев. Стандартный раствор толуола готовится аналогичным образом.

Поглощение паров бензола и толуола из воздуха производится или аспирационным методом, или в эвакуированные пипетки. При аспирационном методе отбора проб воздух просасывают через два последовательно соединенных поглотителя со скоростью 10—15 л в час. В каждый поглотитель наливают по 2 мл нитрующей смеси.

Общий объем протянутого воздуха зависит от концентрации толуола и бензола. При концентрациях 0,01—0,05 мг на 1 л воздуха достаточно протянуть 1—5 л воздуха. Ввиду чувствительности метода большого объема воздуха пропускать не следует.

Наряду с аспирационным методом поглощение паров бензола и толуола можно производить в эвакуированные пипетки.

Отобранный в пипетку исследуемый воздух вытесняют десятикратным объемом воздуха в два поглотителя с нитрующей смесью. Пипетку подогревают над электрической плиткой.

Пробы в поглотителях помещают в кипящую водяную баню на 30 минут. При этом толуол нитруется до тринитротолуола, а бензол — до динитробензола. К обоим концам поглотителей присоединяются при помощи резиновой трубки в стык стеклянные трубки около 5 см длиной (чтобы не разбавить нитрующую смесь парами воды). По охлаждении содержимое обоих поглотителей выливают в 12 мл дистиллированной воды и споласкивают каждый поглотитель дважды 2 мл воды в ту же колбу. Эта операция производится при охлаждении. Разбавленные водой пробы делятся точно пополам. В одной части определяется бензол, в другой — толуол.

Определение бензола. Проба нейтрализуется 40% едким натром (едкое кали применять нельзя) в присутствии лакмусовой или фенолфталеиновой бумажки. После доведения до нейтральной реакции добавляют избыток того же едкого натра в 0,5 мл и оставляют стоять на 30 минут. Раствор затем переносят в делительную воронку и извлекают эфиром два раза, беря каждый раз по 10 мл эфира. Эфирную вытяжку после отделения от солевого раствора через верх делительной воронки сливают в колориметрические пробирки через сухой фильтр. Отделение солевого раствора от эфирного необходимо производить весьма тщательно, так как оставшиеся капли солевого раствора мешают при дальнейшем анализе. Пробирки с эфирным раствором помещают в подогретую до 35° водяную баню

для испарения эфира. Можно производить отгонку эфира и при температуре его кипения; для этого закрывают пробирку притертой насадкой, которую присоединяют к холодильнику. В этом случае испарение эфира происходит значительно быстрее — 5—10 минут. Кроме того, отогнанный эфир может быть снова использован для работы. После испарения эфира остаток растворяют в 10 мл ацетона. Для анализа берут 5 мл. Приготавливают при тщательном взбалтывании из микробюретки 0,05 мл 5% едкого кали. Колориметрирование со шкалой производят через 10 минут. Чувствительность — 0,005 мг бензола в объеме 5 мл.

Вторая часть пробы нейтрализуется 25% аммиаком до слабо щелочной реакции по лакмусовой или фенолфталеиновой бумажке. Нейтрализацию производят медленно, при охлаждении, из бюретки. Нейтрализованная проба переносится в делительную воронку и извлекается 2 раза эфиром, порциями по 10 мл. Эфирную вытяжку точно так же, как и при определении бензола, отделяют от солевого раствора и в колориметрической пробирке испаряют эфир.

Определение тринитротолуола можно производить: 1) в спиртовом растворе со щелочью, 2) в растворе ацетона с 25% аммиаком.

1. Остаток растворяют в 10 мл этилового спирта. Для анализа берут 5 мл раствора и прибавляют, при тщательном взбалтывании, из микробюретки 0,05 мл 3% едкого кали. Получается фиолетовая нарастающая с концентрацией окраска. Колориметрирование со шкалой производится через 10 минут. Чувствительность — 0,005 мг толуола в 5 мл. Динитробензол этой реакции не дает.

Второй способ определения тринитротолуола в растворе ацетона с аммиаком возможен лишь тогда, когда концентрация бензола превышает концентрацию толуола менее чем в 20 раз.

2. Остаток растворяют в 10 мл ацетона. Для анализа берут 5 мл и при взбалтывании прибавляют 0,5 мл 20% аммиака. Получается сиреневая окраска; через 5—10 минут окраска переходит в розовато-оранжевую. Последовательность шкалы при этом не нарушается. Колориметрирование со шкалой производят через 20 минут. Чувствительность — 0,005 мг толуола в 5 мл.

Приготовление стандартной шкалы бензола и толуола. Параллельно с обработкой проб готовят стандартную шкалу. В ряд конических колб Эрленмейера наливают из бюретки 0,0; 0,5; 1; 2; 3; 4; 5 мл стандартного раствора бензола или толуола (с содержанием 0,1 мг в 1 мл), доводят до 24 мл нитросмесью, разбавленной в отношении 1 : 5 водой, и при охлаждении подвергают точно такой же обработке, как и пробы бензола и толуола. Прибавление щелочи в пробу и пробирки шкалы производится одновременно.

Отработанный ацетон перегоняют, после чего он опять пригоден для анализа (качественная проба на динитросоединения со щелочью).

б) Ход анализа при применении бутанона.

Пробы точно так же, как и при определении ацетона, нагреваются в течение 30 минут на кипящей водяной бане. По охлаждении содержимое обоих поглотителей выливается в 4 мл дистиллированной воды; двумя мл воды каждый поглотитель дважды споласкивают в ту же колбу. Разбавленные водой пробы делятся пополам. В одной части определяется бензол, в другой — толуол.

Определение бензола. Пробу нейтрализуют 40% едким натром (едкое кали применять нельзя) с избытком щелочи в 0,5 мл и оставляют стоять на 30 минут. Раствор в колбе подогревают на водяной бане до 30—35° и переносят в делительную воронку, где производят извлечение динитробензола 10 мл бутанона. Бутаноновый раствор после отделения от солевого раствора через верх делительной воронки вливают в колориметрические пробирки с притертыми пробками и энергично взбалтывают с 1 мл 40% раствора едкого натра; через 30 минут производят колориметрирование со шкалой. Чувствительность — 0,002 мг бензола в 10 мл.

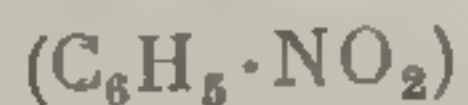
Определение толуола. Вторая часть пробы нейтрализуется 25% аммиаком (избытка аммиака нужно избегать). Нейтрализованную пробу переносят в делительную воронку и извлекают тринитротолуол 10 мл бутанона. Бутаноновый раствор через верх делительной воронки вливают в колориметрические пробирки с притертыми пробками и взбалтывают с 1 мл 25% аммиака. Через 20 минут прибавляют 1 мл этилового спирта и колориметрируют со шкалой. Получаются розовато-желтые окраски, нарастающие с концентрацией.

Чувствительность — 0,002 мг толуола в 10 мл. Стандартные шкалы обрабатываются параллельно и в аналогичных условиях с пробами.

Динитробензол в растворе бутанона с аммиаком дает также цветную реакцию, но чувствительность ее в 20 раз меньше, чем от эквивалентного количества тринитротолуола (в пересчете на толуол). Поэтому при работе с бутаноном определение толуола возможно лишь тогда, когда концентрация бензола в воздухе превышает концентрацию толуола менее чем в 20 раз.

Отработанный бутанон после отделения от раствора щелочи подвергается перегонке, после чего опять применяется для работы (качественная проба на динитросоединения со щелочью).

НИТРОБЕНЗОЛ



Реакции и общий ход открытия. Резкий горькомыдастый запах дистиллята при отсутствии снильной кислоты и бензойного альдегида характерен для нитробензола. При больших количествах его на дне приемника замечаются тяжелые маслянистые светложелтые капли.

Открытие нитробензола основано на переводе его в динитробензол $[C_6H_5NO_2 + HNO_3 \rightarrow C_6H_4(NO_2)_2 + H_2O]$ или в анилин $(C_6H_5 \cdot NO_2 + 6H \rightarrow C_6H_5NH_2 + 2H_2O)$.

Для этого нитробензол извлекают, взбалтывая дестиллят с эфиром в делительной воронке.

Нужно брать эфир небольшими порциями (по 5—10 мл) при 25—50 мл дестиллята и производить извлечение, многократно переворачивая воронку (взяв рукой за пробку и открывая по временам кран, при перевернутой воронке для выпуска пара), а не встряхивая содержимое, что может вести к образованию трудно разделимой эмульсии (вследствие раздробления эфира на мельчайшие капли).

Эфирные вытяжки, слитые вместе, промытые весьма малым количеством воды, профильтровывают через сухой фильтр и испаряют во взвешенной стеклянной или фарфоровой чашечке при комнатной температуре. При наличии нитробензола остаются маслянистые желтоватые капли с сильным горькоминдальным запахом. Взвешивание чашечки дает возможность судить о *приблизительном количестве* нитробензола. Капли нитробензола могут быть представлены в запаянной трубочке, как вещественное доказательство.

Переведение в динитробензол. Остаток из чашечки смывают в пробирку при помощи нитрующей смеси (10% раствор сухого нитрата аммония в серной кислоте удельного веса не менее 1,84). После стояния в течение 2 часов нитрующую смесь выливают в пятикратное количество воды. Полученную жидкость нейтрализуют водным аммиаком и извлекают эфиром. Эфирную вытяжку испаряют при комнатной температуре. Остаток растворяют в 5—10 мл ацетона и добавляют 2—4 капли 5% раствора едкого натра: появляется фиолетовое окрашивание, при малых количествах нитробензола — спустя некоторое время (10—20 минут).

Переведение в анилин. Для перевода в анилин остаток из чашечки смывают спиртом в колбочку или пробирку, прибавляют концентрированную соляную кислоту и цинка (удобнее в виде *цинковой пыли*) и оставляют до *уничтожения запаха* нитробензола.

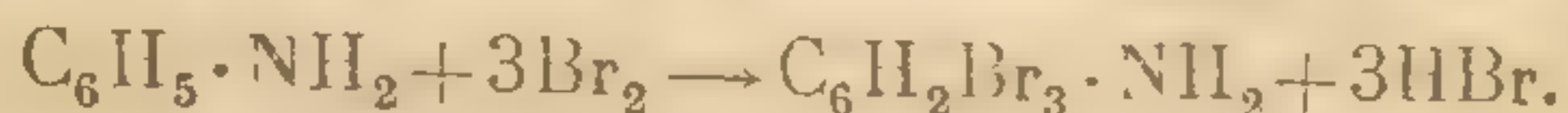
Жидкость осторожно при охлаждении подщелачивают едким натром и извлекают эфиром, помня, что щелочные жидкости особенно легко образуют с эфиром эмульсии (см. выше предосторожности). Эфир испаряют при комнатной температуре. Остаток — маслянистые капли с *запахом анилина* — растворяют в нескольких миллилитрах воды. (При больших количествах анилина получается эмульсия — анилин мало растворим в воде.) При малом количестве остатка его растворяют в нескольких каплях. Производят реакцию на *анилин*. Предварительно эти реакции проделывают с первоначальным дестиллятом, чтобы судить, что анилин образовался из нитробензола, а не содержался в исследуемом объекте.

Реакции анилина. 1. К испытываемому раствору прибавляют 1—2 и т. д. капель свежеприготовленного и профильтрованного

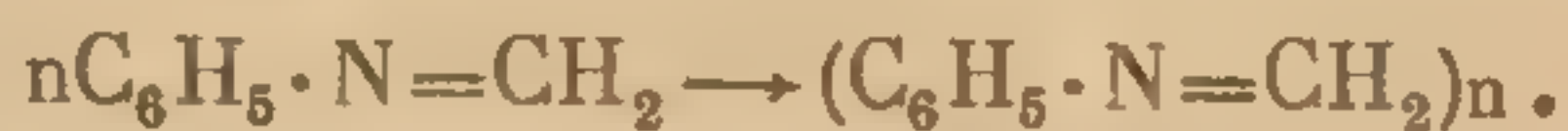
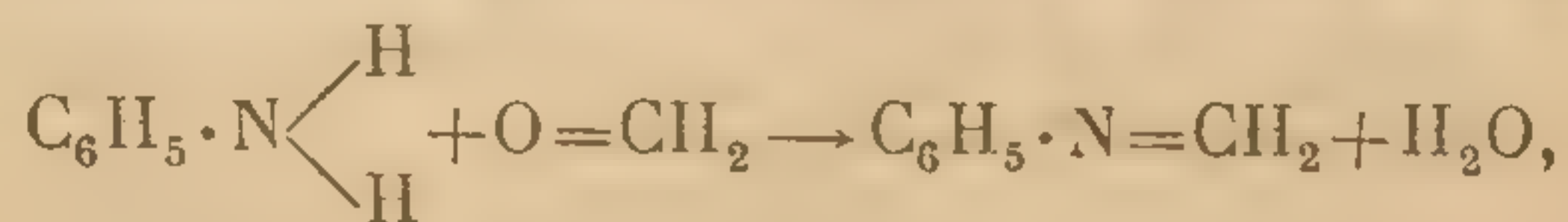
раствора хлорной (белильной) извести: появляется *фиолетово-красное* окрашивание, переходящее в *грязнокрасное*. Такое окрашивание может наступить и сразу при малых количествах анилина. При взбалтывании с эфиром, извлекающим красное вещество, водный раствор принимает *синие-фиолетовое* или *синее* окрашивание. Окрашивания обуславливаются продуктами окисления анилина.

2. К капле анилина или его раствору прибавляют разведенной серной кислоты и несколько капель раствора бихромата калия ($K_2Cr_2O_7$): постепенно наступает *почернение* вследствие образования «анилиновой черной» краски; иногда почернение сопровождается зеленым или синим оттенком.

3. К раствору анилина прибавляют *бромной воды* (насыщенного раствора брома в воде): появляется белый осадок триброманилина:



4. К прозрачному раствору анилина прибавляют *формалина*. Спустя некоторое время появляется белая муть или осадок полимера продукта конденсации анилина и формальдегида:



5. Лучинка соснового дерева, смоченная соляной кислотой, принимает от анилина желтое окрашивание (реакция на лигнин).

Реакция получения полимера продукта конденсации анилина и формальдегида и реакция на лигнин являются мало чувствительными, а потому дают положительный результат лишь при большом количестве анилина.

Источники отравлений и токсикологическое значение. Нитробензол иногда находил применение для замены более дорогого горькоминдального масла (бензойного альдегида), что являлось источником отравлений¹. Алкогольный раствор нитробензола («эссенция») часто применяется на мыловаренных заводах, при приготовлении апретуры для обуви. Бывали случаи, что эта эссенция выпивалась, часто вместе с денатурированным спиртом, что вело к смертельным отравлениям.

При значительной ядовитости нитробензола его пары также не являются индифферентными для людей, что особенно важно при широком применении нитробензола и его гомологов в красочной промышленности.

При отравлениях нитробензол исчезает в трупе спустя несколько дней, восстанавливаясь сероводородом, образующимся при гниении:



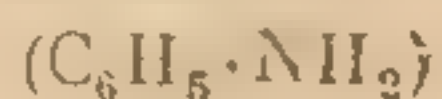
¹ Были случаи отравлений нитробензолом при попытках вызвать при его помощи аборт.

Ход открытия нитробензола в пищевых и вкусовых продуктах. Настойки, ликеры и прочие вещества с горькоминдальным запахом подвергают перегонке из колбы Вюрна, соединенной с холодильником. Дистиллят разводят водой (приблизительно до концентрации 10—15% спирта), извлекают эфиром и поступают, как описано в общем ходе открытия нитробензола.

При исследовании конфет и иных твердых продуктов с горькоминдальным запахом их берут в количестве 200—500 г, измельчают, смешивают с водой (до густоты кашицы), помещают в колбу и подвергают перегонке с водяным паром. Перегон извлекают эфиром и поступают, как описано в общем ходе открытия. Для количественного определения, где это возможно, нитробензол взвешивают. Чаше его переводят в анилин и определяют последний титрованием бромом, как это описано ниже при феноле (стр. 115), или переводят в динитробензол (см. выше, стр. 108).

Открытие нитробензола в воздухе см. выше, стр. 100.

АНИЛИН



В «техническом» анилине находятся и его гомологи — *толуидины* (главным образом орто- и пара- C_6H_4 $\begin{matrix} \swarrow CH_3 \\ \searrow NH_2 \end{matrix}$). Они ядовитее

анилина и дают общие с ним реакции.

Реакции и общий ход открытия см. Нитробензол, стр. 107.

Источники отравлений и токсикологическое значение. Умышленных отравлений анилином (и его солями) у нас не наблюдалось. Зато случайные и профессиональные отравления происходят, быть может, чаще, чем до сих пор принималось¹. Заводы по приготовлению анилина вместе с водяными парами (и следами соляной кислоты) распространяют вокруг следы анилина, вызывают желтое окрашивание новых деревянных, преимущественно сосновых, построек (стр. 109).

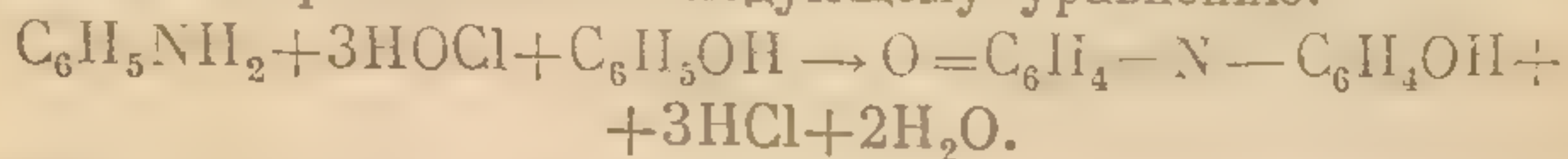
Применение анилина и его солей (соли анилина легко гидролизуются, давая свободный анилин) для приготовления «анилиновой черной» на текстильно-красильных фабриках являлось иногда источником отравлений.

Открытие анилина в воздухе. Для открытия анилина в воздухе рабочих помещений могут служить дощечки из *соснового* дерева, смоченные соляной кислотой. Дощечки развешивают в разных местах и наблюдают пожелтение, которое дает возможность судить о степени распространения паров анилина.

¹ Леман, Краткий учебник рабочей и профессиональной гигиены, 269, 1923.

Определение паров анилина в воздухе промышленных предприятий¹. Метод основан на окислении анилина в присутствии фенола и веществ, содержащих активный хлор до пидофенола.

Реакция протекает по следующему уравнению:



Образовавшийся в результате реакции пидофенол окрашивает раствор в голубой цвет.

Интенсивность окраски раствора сравнивается с окраской растворов стандартной шкалы.

Отбор пробы воздуха. Поглощение паров анилина производится в два последовательно соединенных поглотительных прибора, содержащих по 10 мл 0,01 н. раствора серной кислоты в каждом.

Скорость протягивания воздуха 30 л в час. Чтобы определить предельно допустимую концентрацию анилина (0,005 мг/л) достаточно отобрать 1 л воздуха.

Можно отобрать пробу воздуха также методом эвакуации, применяя эвакуированную бутылку емкостью в 1 л. Предварительно в бутылку вносится 10 мл 0,01 н. раствора серной кислоты. После отбора, пробы бутылка оставляется на 2—3 часа для полного поглощения анилина.

Анализ пробы воздуха. Анализ проб и приготовление стандартной шкалы производятся одновременно.

Подготовка пробы для анализа. Содержимое каждого поглотительного прибора анализируется отдельно.

Из каждого поглотительного прибора переносится по 5 мл раствора в чистые колориметрические пробирки.

Приготовление стандартной шкалы. В ряд колориметрических пробирок, начиная со второй, вносится 0,1; 0,3; 0,5; 0,7 и 0,9 мл стандартного раствора анилина с содержанием 0,01 мг в 1 мл или 0,1; 0,2; 0,3; 0,5 мл стандартного анилина с содержанием 0,1 мг в 1 мл, в зависимости от ожидаемого количества анилина в пробе (стандартный раствор анилина готовится отвешиванием его в 0,01 н. серную кислоту). Объем жидкости во всех пробирках доводится до 5 мл 0,01 н. раствором серной кислоты. В первую пробирку — слепой опыт — также наливается 5 мл 0,01 н. серной кислоты. Таким образом, получают стандартную шкалу с содержанием от 0,001 до 0,05 мг анилина.

Колориметрирование. Во все пробирки стандартной шкалы и анализируемых проб прибавляется по 0,5 мл 0,1 н. раствора едкого натра. Растворы в пробирках тщательно встряхиваются, после чего одновременно ко всем растворам стандартной шкалы и анализируемых проб прибавляется по 1 мл 4 % раствора хлорамина Т (готовится при легком нагревании, а затем фильтруется), по 1 мл 3 % раствора фенола и по 0,5 мл 2 % раствора едкого натра. После

¹ Описание принадлежит М. Быховской.

преобладания реактивов содержащее в пробирках встряхивается и оставляется на 15—20 минут для нарастания окрасок¹.

По истечении этого времени сравнивается интенсивность окрашивания растворов пробы со стандартной шкалой.

Расчет. Количество анилина в миллиграммах в 1 л воздуха рассчитывается по формуле:

$$\frac{(a+b) \cdot g}{v \cdot v_0},$$

где: a — количество в миллиграммах, обнаруженное в 5 мл пробы из первого поглотительного прибора;

b — количество анилина в миллиграммах, обнаруженное в 5 мл пробы из второго поглотительного прибора;

v — количество миллилитров пробы, взятой для анализа;

g — общий объем поглотительного раствора;

v_0 — количество литров воздуха, протянутого при отборе пробы, приведенное к нормальным условиям.

Приведение объема воздуха к нормальным условиям см. стр. 309.

Минимально обнаруживаемые количества анилина составляют 0,001 мг в колориметрируемом объеме. Точность метода в тех же условиях равна 0,002 мг анилина. Метод не специфичен в присутствии парафенилендиамина, толуидинов, параанизидина и аммиака.

В воздухе рабочей зоны производственных помещений допускается предельное содержание 0,005 мг анилина в 1 л воздуха (ГОСТ 1324-47).

ОДНОАТОМНЫЕ ФЕНОЛЫ [Карболовая кислота (C_6H_5OH)]

Реакции и общий ход открытия. При больших количествах фенола при насыщении им дистиллята не только ощущается характерный запах карболовой кислоты, но и заметна молочновидная муть

¹ При отсутствии хлорамина можно применять раствор гипохлорита натрия с содержанием 1% активного хлора в нем.

Раствор гипохлорита натрия готовится следующим образом. 10 г гипохлорита кальция (хлорной извести) растираются в фарфоровой ступке с 100 мл дистиллированной воды, раствор отфильтровывается. В фильтрате кальций осаждается 20% раствором карбоната натрия $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ до полного осаждения кальция (приблизительно на осаждение уходит 100 мл 20% раствора карбоната натрия). Раствор отфильтровывается и в нем определяется содержание активного хлора.

Определив содержание активного хлора в растворе, разводят его водой до 1% раствора.

Определение активного хлора производится следующим образом: в колбу вносится 10 мл 10% раствора серной кислоты, 10 мл 10% раствора иодида калия и 5 мл исследуемого раствора. Колба закрывается пробкой и оставляется на 10 минут; выделившийся подтитровывается 0,1 н. раствором тиосульфата. 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата соответствует 3,5 мг активного хлора.

(карбо
новаты
феноля

что с
раство
стилля

Ча

ных п

кислот

боната

имеет

ние от

та, ме

Эфирн

таток

творя

шом к

воды.

1. I

творя

(харак

ском п

готовл

При

реходо

дается

бензола

Еще

нии в

8 Судеб

(карболовая кислота растворима 1:20) и даже бесцветные или красноватые капли, растворяющиеся от едкого натра с образованием фенолята,



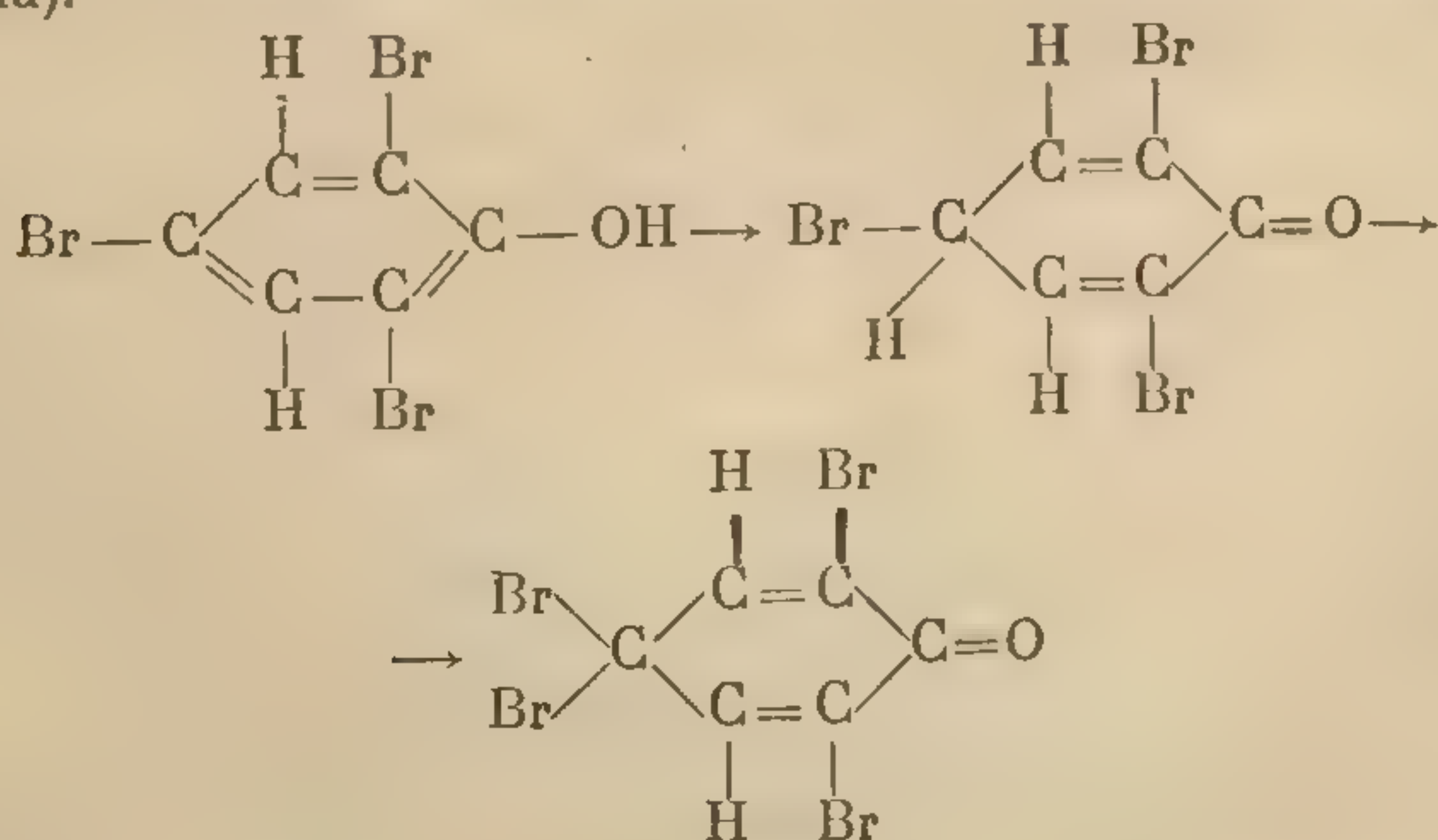
что свидетельствует о кислотном характере фенола (реакция растворов фенола на лакмус нейтральна). В этом случае с дистиллятом и проделывают нижеприведенные реакции.

Чаще при малых количествах фенола, когда нет вышеуказанных признаков (самое большее — запах), *нейтрализовав летучие кислоты бикарбонатом натрия* (фенолы не реагируют с карбонатами щелочей), производят извлечение эфиром. Извлечение имеет целью не только повышение концентрации, но и освобождение от кислот, особенно от молочной кислоты, и винного спирта, мешающих нижеприведенной реакции с хлорным железом. Эфирную вытяжку испаряют при комнатной температуре. Остаток в виде маслянистых капель с *резким запахом* фенола растворяют в возможно малом количестве воды — 2—4 мл; при большом количестве остатка, понятно, берется и большее количество воды. С раствором проделываются следующие реакции:

1. К раствору прибавляют бромной воды (насыщенного раствора брома): появляется белый осадок или муть *трибромфенола* (характерные кристаллы под микроскопом). При микроскопическом исследовании сравнивают с препаратом, полученным из приготовленного разведенного раствора фенола:



При большом избытке брома бромирование идет дальше с переходом *энольной формы* фенола (такой переход часто наблюдается при реакциях фенолов) в *кетоформу* (производное дигидробензола):



Еще при концентрации 1 : 50 000 при продолжительном стоянии выделяется микрокристаллический осадок.

Реакция чрезвычайно чувствительна: этим ограничивается ее «судебнохимическое» значение вследствие того, что некоторое количество фенолов образуется в кишечнике из белка под влиянием бактерий, а главным образом при гниении трупа. Фенол образуется, например, из аминокислоты тирозина $[\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO} \cdot \text{OH}]$, входящей в состав белковых тел. В бензольном кольце боковая цепь $[-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO} \cdot \text{OH}]$ окисляется, превращается в карбоксил; последний под влиянием фермента бактерий (карбоксиплазы) разлагается и дает фенол $(\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$. Осадок трибромпроизводного также дают салициловая кислота $(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{CO}_2\text{H} \end{smallmatrix})$ и анилин (см. выше реакции анилина).

Поэтому реакция образования трибромфенола имеет большое значение для доказательства отсутствия фенолов при ее отрицательном результате.

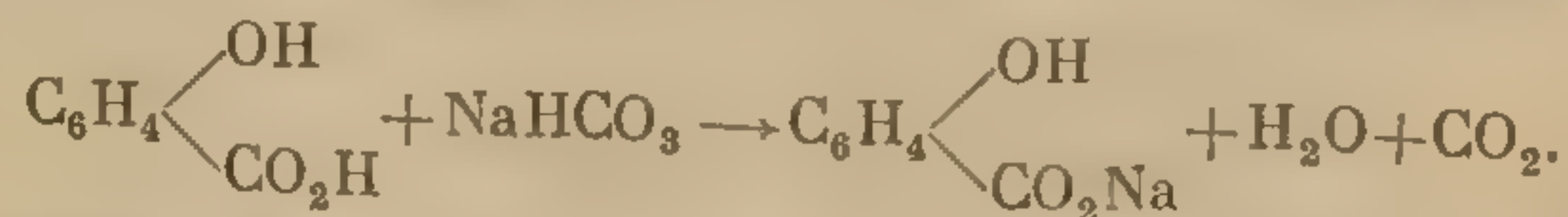
При нашем ходе открытия, при подщелачивании перегонки бикарбонатом натрия, салициловая кислота, переходя в соль, не извлекается эфиром.

2. К насыщенному раствору по каплям (1—2 капли) прибавляют свежеприготовленный, разведенный (5%) раствор хлорного железа (FeCl_3): появляется синее или сине-фиолетовое окрашивание.

Хлорное железо, как и все соли тяжелых металлов, подвергается под влиянием воды гидролизу $[\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeCl}_2(\text{OH}) + \text{HCl}]$, причем основная соль остается в растворе в виде коллоидального раствора (и даже суспензии). Гидролиз возрастает со временем, и, как показывают наблюдения, старые растворы FeCl_3 могут совершенно не давать реакции с фенолами (действие кислоты) даже при значительной их концентрации.

Окрашивание исчезает от кислот, избытка воды и винного спирта.

Последнее отличает фенол от салициловой кислоты $(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{CO}_2\text{H} \end{smallmatrix})$, дающей ту же фенольную реакцию и летучей с водяным паром. Для отличия фенола от салициловой кислоты фильтрат перед извлечением эфиром нейтрализуют бикарбонатом натрия, переводящим салициловую кислоту в соль, не извлекаемую эфиром:



Реакция с хлорным железом для фенола менее чувствительна (1 : 1 000), чем реакция с бромом, но это придает ей «судебнохимическое» значение, так как количества фенолов, образующиеся в трупе, вследствие гниения не достигают указанной концентрации.

Количественное определение. Для количественного определения перегонку производят до тех пор, пока качественные реакции не покажут отсутствия фенола.

1. П
по качес
деление
К д
бега б
желтого
тигель
венного
в вакуу

Коли
количес
тетрабр
всего о
Количес
но боль
ную его
результ

2. П
определ
вают би
остаток
определ
определ
того окр

Спус
Оставш
0,1н. ил
Триб
могущий
нии) пр

Br

Br

Вмес
(5KBr +
опытом
воды, а

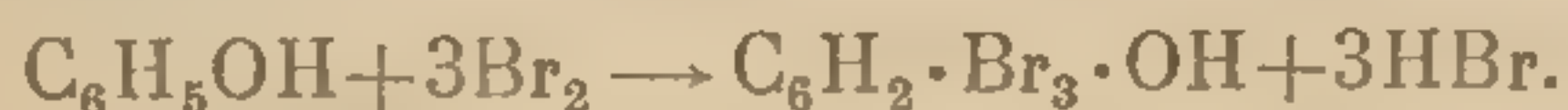
¹ При
тельные).
на 50 мл
берут 25 м
колбе с п

1. При достаточном количестве фенола, о чем можно судить по качественным реакциям, может быть произведено весовое определение.

К дистилляту или определенной части его прибавляют, избегая большого избытка брома, бромной воды до не исчезающего желтого окрашивания. Осадок отфильтровывают через взвешенный тигель Гуча или тигель с пористым дном (см. учебник количественного анализа), промывают водой и сушат до постоянного веса в вакууме или при 90° в сушильном шкафу.

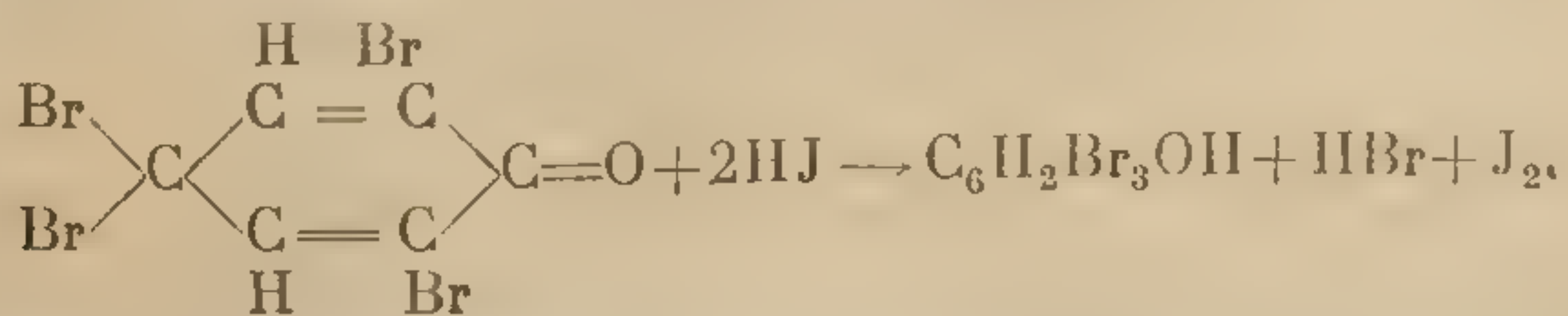
Количество трибромфенола, умноженное на 0,2839, равно количеству фенола. При этом образуется малое количество фенотетрабромиды ($C_6H_2Br_4O$), но, принимая во внимание условность всего определения фенола, с этой ошибкой можно не считаться. Количества фенолов, образующихся при гниении при сравнительно больших количествах находимого фенола, составляют ничтожную его часть и не оказывают большого влияния на получаемые результаты.

2. При малых количествах фенола возможно лишь объемное определение. Для этого дистиллят подвергают очистке: подщелачивают бикарбонатом натрия и извлекают эфиром. Эфир испаряют, остаток растворяют в дистиллированной воде и к жидкости или определенной ее части прибавляют разведенной бромной воды с определенным содержанием брома (определение см. ниже) до желтого окрашивания:



Спустя четверть часа прибавляют 10% раствор иодида калия. Оставшийся бром вытесняет иод ($Br_2 + 2KI = 2KBr + I_2$), титруемый 0,1н. или 0,01н. раствором тиосульфата натрия.

Трибромфенолбромид (точнее — тетрабромкетодигидробензол), могущий образоваться вследствие избытка брома при титровании) при добавлении $KJ(HJ)$ переходит в трибромфенол:



Вместо свободного брома иногда берется смесь бромидбромата ($5KBr + KBrO_3$), выделяющая бром при подкислении¹. Слепым опытом (без добавления дистиллята) устанавливается титр бромной воды, а также подкисленной смеси бромид-бромата.

¹ Приготавливают 0,01 н. раствор KBr и 0,01 н. $KBrO_3$ (навески приблизительно). Титр смеси устанавливается по подкислению (выделению брома): на 50 мл смеси бромид-бромата (бромистого и бромноватокислого калия) берут 25 мл 10% серной кислоты и оставляют на четверть часа (в склянке или колбе с притертой пробкой).

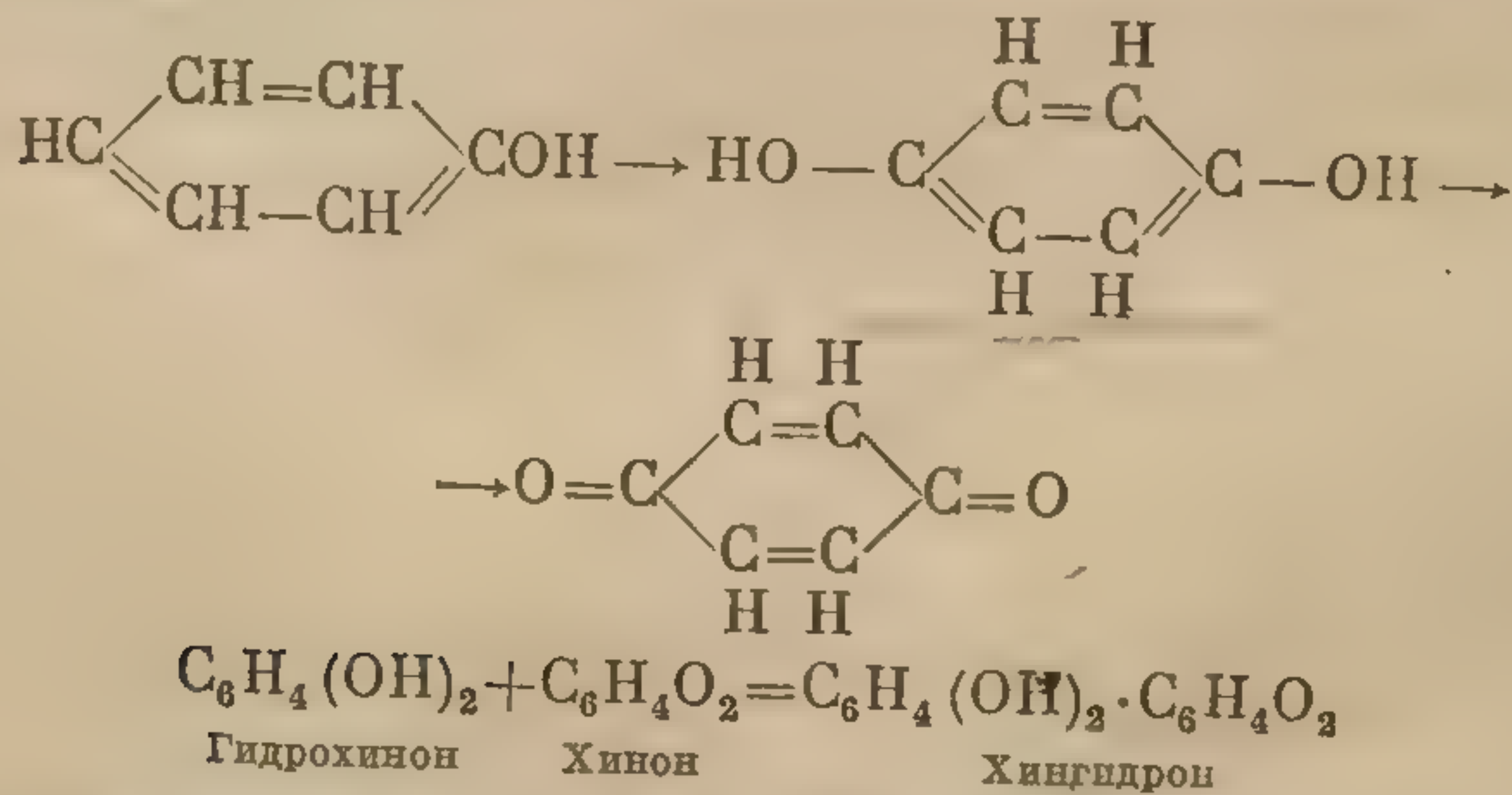
Титр бромной воды устанавливают, приливая к определенному объему ее (всклянке с притертой пробкой) избыток 10% раствора подпада калия и титруя выделившийся под тиосульфатом натрия 0,1 н. или 0,01 н.

Источники отравлений и токсикологическое значение. Карболовая кислота довольно часто фигурирует в качестве яда: здесь и самоотравления, и неумышленные отравления вследствие смешения с другими веществами¹. Вдыхание паров фенола в ряде случаев вело к отравлениям². Быть может, еще не учтены все возможности профессиональных отравлений.

Широкое применение фенолов в производстве пластических масс, поступление фенолов в воздух при недостаточной вентиляции могут дать повод к промышленным отравлениям.

При медленном ходе отравления организм борется с введенным фенолом, выводя его с мочой в виде соли сернокислого эфира ($C_6H_5 \cdot SO_4K$), что при последующей затем смерти может повести к нахождению фенола. Кроме образования $C_6H_5 \cdot SO_4K$, фенол выделяется с мочой в виде парного соединения с глюкуроновой кислотой (моча обладает левым вращением плоскости поляризации света и не восстанавливает гидрата окиси меди).

Далее фенол окисляется организмом в двухатомные фенолы [$C_6H_4(OH)_2$ орто- и пара]. Один из них — *гидрохинон*, окисляясь отчасти в *хинон*, дает с последним молекулярное сочетание — *хингидрон*, обуславливающий темнозеленую окраску мочи отравленного фенолом:



С другой стороны, карболовая кислота и главным образом ее гомолог пара-крезол ($CH_3 \cdot C_6H_4OH$) образуются при жизни в большем или меньшем количестве вследствие гниения в кишечнике белковых тел под влиянием бактерий (соли сернокислых эфиров фенолов — в моче). Еще в большей степени это гниение идет в трупе.

¹ Медицинский препарат — расплывшаяся от небольшого количества воды карболовая кислота (*Acidum carbolicum liquefactum*) — обыкновенно имеет красный цвет (вследствие окисления), что иногда в больницах при поспешности ухаживающего персонала вело к смешениям с клюквенным питьем.

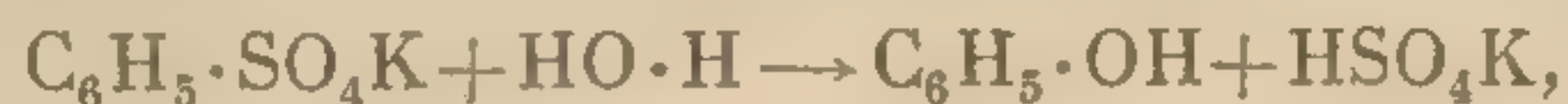
² J. Gadamer, *Lehrbuch der chemischen Toxikologie*, 2 Aufl., 313, 1924.

Все это обуславливает невозможность применения для открытия фенолов особенно чувствительных реактивов. Например, *миллонов реактив* (раствор в азотной кислоте азотнокислой закиси и окиси ртути) при чувствительности 1 : 100 000 дает красное окрашивание (особенно при нагревании) уже с фенолами организма, а также с белками вследствие нахождения в них тирозина.

Реакция с бромной водой также большей частью открывает и «естественные» фенолы, и только менее чувствительная реакция (1:1 000) с х л о р н ы м ж е л е з о м может служить доказательством в токсикологическом анализе.

Открытие фенола при профессиональных отравлениях. Здесь может иметь место открытие фенола в моче и в воздухе рабочих помещений. Понятно, что фенол можно открыть в моче и при другого рода отравлениях.

Открытие в моче. При отравлении фенолами моча имеет темнозеленый цвет (стр. 116). Такая моча почти не содержит сульфатопов (SO_4^{--}), давая лишь незначительный осадок от хлорида бария при подкислении уксусной кислотой. Дальнейшее кипячение такой мочи после добавления хлорида бария вызывает с соляной кислотой чрезвычайно обильный осадок сульфата бария. Это объясняется тем, что фенол связывает серную кислоту в виде соли сернокислого эфира ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_4\text{K}$). При кипячении с соляной кислотой происходит гидролиз этого соединения:



и выпадает осадок сульфата бария.

Для открытия свободного фенола мочу слабо подкисляют уксусной кислотой (доказано, что при часовом нагревании фенол-серных кислот с уксусной кислотой разложения их не происходит) и подвергают перегонке с водяным паром. Дестиллят нейтрализуют бикарбонатом натрия, извлекают эфиром, поступая далее, как описано при общем ходе открытия.

Количественное определение в дестилляте производится, как описано выше (стр. 114—115).

Открытие паров фенола в воздухе¹. Воздух протягивается через 3 трубки Петри с 10 мл 0,1 н. NaOH со скоростью 20—25 л в час.

Определение. 5 мл пробы и 0,2 мл раствора Миллона взбалтывают, ставят на 10 минут в кипящую воду, охлаждают и через 10—15 минут сравнивают со стандартной шкалой. Одновременно готовится стандартная шкала с содержанием фенола от 0,1 до 0,9 мг стандартного раствора с интервалом в 0,2 мг, что соответствует содержанию 0,01—0,03 и т. д. миллиграммов фенола (1 мл стандартного раствора содержит 1—2 мг свежеприготовленного фенола в 0,1 н. растворе NaOH).

¹ Описание принадлежит С. Л. Гинзбург.

Реактив Миллона готовят следующим образом: в колбу Эрленмейера на 150—200 мл наливают из узкой бюретки 2 мл ртути, 20 мл концентрированной азотной кислоты. Оставляют стоять 15—20 минут, пока ртуть вся не растворится, и прибавляют 20 мл воды. Раствор для производства реакции должен быть свежеприготовленным: готовится не больше чем за 3—4 дня перед употреблением.

КРЕЗОЛЫ

Смесь трех изомеров крезолов (орто-, мета- и пара-) — *трикрезол* — представляет главную составную часть так называемой неочищенной карболовой кислоты, употребляемой для дезинфекции. При обработке в надлежащих условиях трикрезола мыльным раствором получается *лизол*, на Западе часто являющийся причиной отравлений.

В судебнохимическом отделении Государственного научно-исследовательского института судебной медицины при исследовании содержимого желудка (1930) были найдены крезолы. Получение акта с обстоятельствами дела указало, что погибший имел при себе бутылку с креолином, который и послужил для самоотравления (был вынут по ошибке). В настоящее время креолин должен готовиться не из крезолов (+смоляное мыло), а из вышних погонов каменноугольного дегтя, содержащих меньшие количества фенолов.

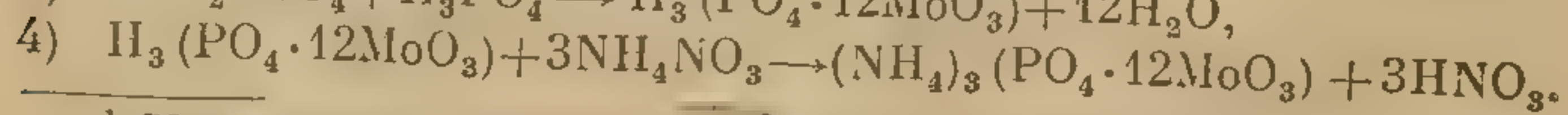
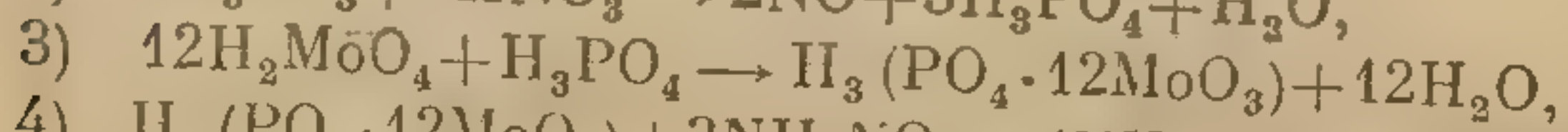
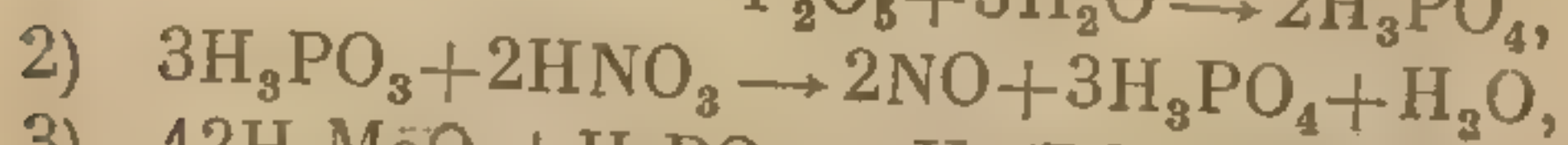
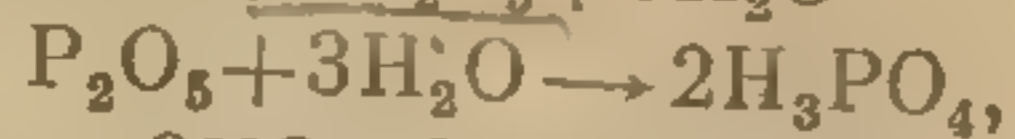
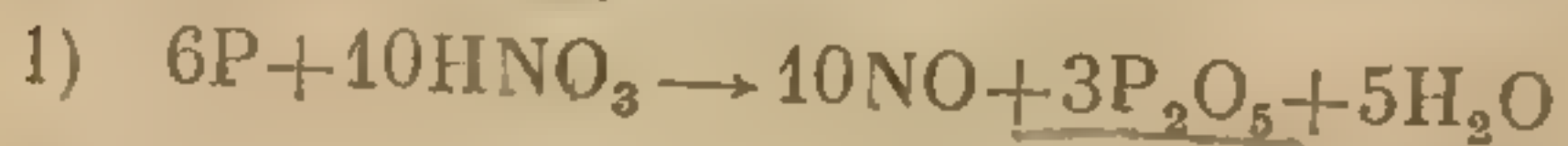
Трикрезол дает все реакции карболовой кислоты, от которой отличается *почти полной нерастворимостью в воде* и более удушливым запахом, чем карболовая кислота.

ЖЕЛТЫЙ (БЕЛЫЙ) ФОСФОР

С водяным паром перегоняются как элементарный фосфор, так и первый продукт его окисления — фосфористая кислота.

Общие реакции на элементарный фосфор и фосфористую кислоту. Часть дистиллята смешивают с дымящейся азотной кислотой или насыщенной бромной водой и выпаривают на водяной бане досуха. Остаток растворяют в нескольких каплях воды, раствор делят на три части:

а) Нагревают (не до кипения) 1—2 мл раствора *молибдата аммония* в азотной кислоте¹ и по каплям добавляют одну часть испытуемого раствора; при наличии в нем *фосфорной кислоты* — продукта окисления фосфора и фосфористой кислоты — получается *желтый осадок*.



¹ 75 г растертого молибдата аммония растворяют в 150 мл воды при добавлении небольшого количества аммиака и доливают воды до 500 мл. Этот раствор *медленно* вливают при помешивании в 500 мл азотной кислоты удельного веса 1,185. Рекомендуется оба раствора сохранять отдельно и слить при надобности.

б) Д
ком (без
и добав
ствии

в) Са
ляется

При
растворе
почти б
этого ре
нагрева
также д

Реак
тате об
фосфор

1. В
побуре
проба П
тельный
ством н

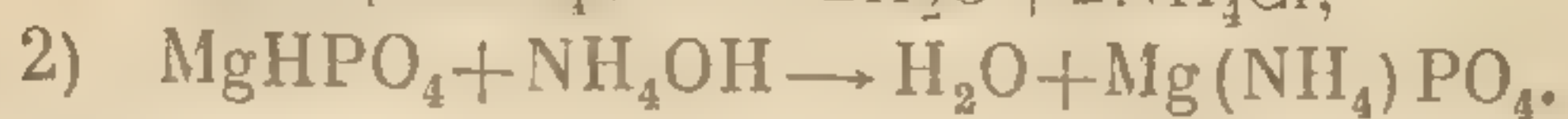
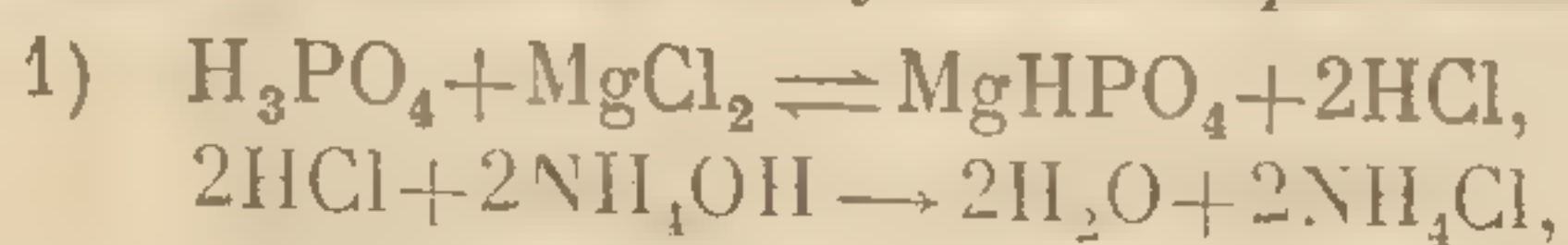
2. П
в дести
зрачные
крупин
ления с
пах озо
фора.

При
водят п
ным па
пары пр
дается

Снач
няющей
ника. Ч
фосфор
вследст
Кроме

¹ 50
творяют
стояния
² По
фосфора

б) Другую часть испытуемого раствора нейтрализуют аммиаком (без избытка), прибавляют магниевую смесь¹, смешивают и добавляют одну треть объема 10% водного аммиака. В присутствии фосфорной кислоты получается кристаллический осадок:



в) Самой чувствительной реакцией на фосфорную кислоту является реакция с молибденовой синью (реактив Дениже).

При восстановлении молибденовой кислоты в сернокислом растворе $[(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4]$ металлической медью получается почти бесцветный раствор². При добавлении нескольких капель этого реактива к жидкости, содержащей фосфорную кислоту, при нагревании появляется синее окрашивание. Мышьяковая кислота также дает синее окрашивание.

Реакции элементарного фосфора. При положительном результате общих реакций на фосфористую кислоту и элементарный фосфор производится исследование на последний.

1. В случае наличия в дистилляте элементарного фосфора побурение от паров бумажки, смоченной нитратом серебра — проба Шерера (см. Предварительные испытания), дает положительный результат, не являясь, однако, окончательным доказательством наличия фосфора.

2. При более или менее значительных количествах фосфора в дистилляте, что бывает редко, выделяются маслянистые прозрачные капли элементарного фосфора, застывающие в желтоватые крупинки. Последние, будучи вынуты из жидкости, вследствие окисления светятся в темноте. При этом ощущается характерный запах озона, образующегося в процессе медленного окисления фосфора.

При отсутствии описанных явлений, что чаще и бывает, производят перегонку объекта или первоначального дистиллята с водяным паром в темной комнате. При этом на границе, где водяные пары приходят в соприкосновение с воздухом (окисление), наблюдается характерное свечение.

Сначала свечение наблюдается в горизонтальной трубке, соединяющей колбу с холодильником, затем в трубке самого холодильника. Часто при положительном результате общих реакций на фосфор и фосфористую кислоту свечения наблюдать не удается вследствие полного окисления фосфора в фосфористую кислоту. Кроме того, целый ряд веществ препятствует свечению — таковы

¹ 50 г кристаллического хлорида магния и 70 г хлорида аммония растворяют в 350 мл 10% водного аммиака и добавляют воды до 750 мл. После стояния в течение нескольких часов фильтруют.

² Подробности получения реактива см. Определение элементарного фосфора в воздухе (стр. 124).

спирт, эфир и прочие вещества, улетучивающиеся раньше фосфора и вытесняющие воздух из прибора. Далее идут феполы, скипидар, даваемый как противоядие при отравлениях фосфором, другие эфирные масла и, главным образом, *сероводород*, образующийся при гниении внутренних органов трупа.

Для удаления сероводорода дестиллят взбалтывают с карбонатом свинца ($\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{PbS}$) и снова перегоняют.

Далее дестиллят вместе со следами осадка извлекают несколькими миллилитрами свежеперегоняемого, вполне чистого *сероуглерода*. Вытяжку выливают на большое часовое стекло в *темной комнате* и по испарении сероуглерода наблюдают, не появится ли свечения при трении остатка стеклянной палочкой.

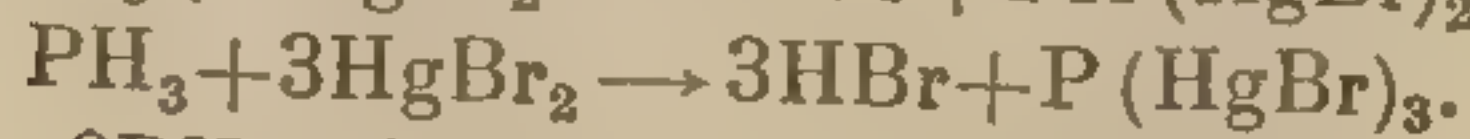
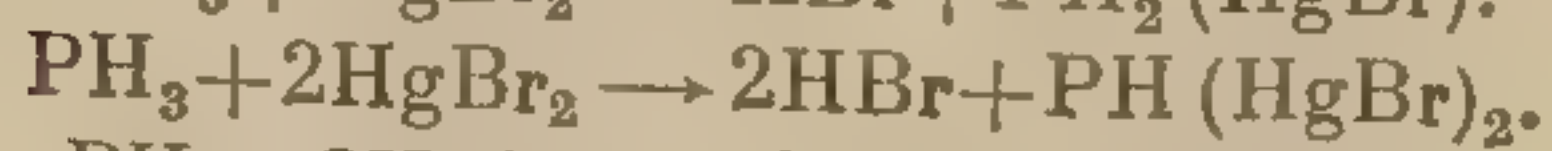
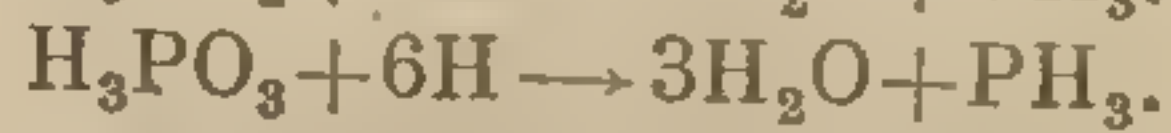
Сероуглерод для извлечения фосфора очищают, взбалтывая с раствором хлорида ртути, промывают и перегоняют.

Количественное определение

Для количественного определения элементарного фосфора вместе с фосфористой кислотой перегонку продолжают до тех пор, пока *перегоняющиеся пары* не перестанут давать потемнения на полоске фильтровальной бумаги, смоченной AgNO_3 . Дестиллят сливают в колбу с восходящим холодильником, прибавляют избыток насыщенной бромной воды, нагревают, а затем, удалив холодильник, выпаривают досуха, остаток растворяют в 10—20 мл воды и определяют фосфорную кислоту в виде пиррофосфорнокислого магния — $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (см. руководства по количественному анализу) ^{1,2}.

Из результатов условно вычисляют количество фосфора.

Ускоренный метод открытия и определения фосфора в трупном материале. Метод основан на способности элементарного фосфора, а также фосфитов, гипофосфитов и фосфидов, взаимодействуя с атомарным водородом, образовывать фосфористый водород, открываемый затем бромортутной бумажкой путем, аналогичным описанному при пробе Гутцейта на мышьяк и ртуть:



¹ Например, *Тредвелл*, Курс аналитической химии. Количественный анализ.

² Об определении малых количеств см. Определение элементарного фосфора в воздухе (стр. 124).

Мешающие открытию PH_3 вещества, как, например, H_2S , соединения мышьяка и сурьмы, задерживают [например, сероводород задерживают ватой, смоченной $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ и высушенной] либо исключают каким-либо другим методом (например, соединения мышьяка и сурьмы — пробой Рейнша). Чувствительность метода 8—10 γ фосфора на 100 г объекта.

В свое время этот метод сыграл роль в диагностике и предупреждении массового падежа домашних животных, отравленных фосфором.

Источники отравлений и токсикологическое значение. В старое время, вследствие применения фосфорных спичек, отравления фосфором были чрезвычайно часты. Особенно широкое распространение фосфор как яд имел во второй половине XIX века. Затем после 1872 г. во всех странах были изданы законы об ограничении применения фосфора в повседневной жизни.

Фосфорное тесто и пилули от крыс и мышей также неоднократно были причиной отравления людей¹. В XX столетии отравления фосфором были исключительно редки. После 1942 г., особенно в местностях, временно оккупированных неприятелем, бутылки и ампулы с зажигательной жидкостью, содержащей раствор фосфора, давали многочисленные случаи отравлений скота у нас² и в Англии³. Скот на пастбищах разбивал бутылки, облитая трава поедалась скотом. Растворенный фосфор медленно окисляется и долго фосфоресцирует, будучи адсорбирован землей, травой, ногами животных, кожей рук лиц, работающих с применением фосфора.

Мало ядовитый сульфид фосфора, применяемый иногда при производстве спичек, дает все реакции желтого фосфора, но отравлений им до сих пор не наблюдалось.

Иногда при отравлении фосфором смерть наступает довольно быстро, что дает возможность открыть элементарный фосфор. Часто отравление идет медленно, организм борется с ядом и человек умирает спустя более или менее продолжительное время (например, через 1—2 недели).

В этих случаях иногда удается открыть только первый продукт окисления фосфора — фосфористую кислоту, далее она переходит в фосфорную кислоту, составную часть организма, и уже не остается каких-либо химических признаков введения в организм желтого фосфора.

Необходимо отметить, что при подозрениях на отравление почти никогда не собирают рвотные массы, несмотря на то, что

¹ В Москве был зарегистрирован один случай отравления фосфором (лебеда). Внутренности дымились и имели запах озона.

То же наблюдалось нами в отношении содержимого желудка свиней, отравленных преступниками-вредителями (преступление имело место вне Москвы).

² Сообщение А. Г. Зайцевой, Советская ветеринария, сентябрь, 1944.

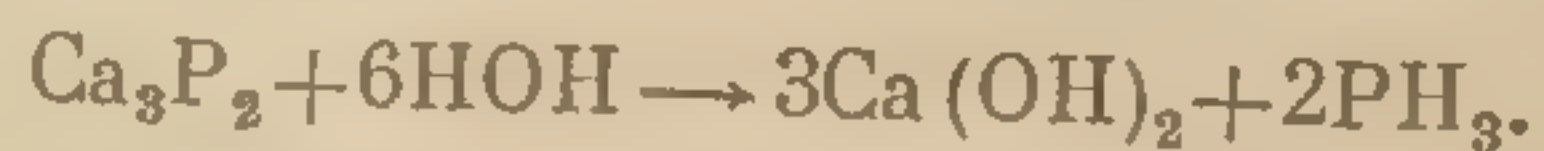
³ Agriculture (Adams), 49, 61, 1942.

при своевременном исследовании в них легко можно было бы открыть фосфор при отравлении им. Не собирается также и моча отравленного. Отсутствие рвотных масс и мочи отравленного часто не дает возможности установить отравление химическим путем вследствие уничтожения яда (например, фосфора в организме).

В трупе, вследствие образования газообразных окисляющихся веществ, а также ввиду отсутствия доступа кислорода воздуха, фосфор иногда может сохраняться довольно продолжительное время.

ФОСФОРИСТЫЙ ВОДОРОД (PH_3)

Токсикологическое значение. Многочисленные смертельные отравления газообразным фосфористым водородом наблюдались при действии влаги на железокремний (ферросилиций), содержащий фосфид кальция (Ca_3P_2):



В организме фосфористый водород быстро окисляется. Поэтому при отравлении им возможно, и то лишь в некоторых случаях, нахождение первого продукта его окисления — фосфористой кислоты — H_3PO_3 (см. общие реакции на фосфор и фосфористую кислоту).

Присутствие PH_3 в воздухе обнаруживается по его чесночному запаху. Обыкновенно ему сопутствует AsH_3 ¹.

Карбид кальция (C_2Ca), вследствие содержания в нем фосфида и арсенида кальция, дает при действии воды ацетилен с примесью фосфористого и мышьяковистого водорода, что повышает ядовитость ацетилена.

Все это делает возможным и профессиональные отравления и требует определения фосфористого водорода совместно с мышьяковистым водородом.

Определение фосфористого и мышьяковистого водорода в воздухе при их совместном присутствии². Метод основан на окислении фосфористого и мышьяковистого водорода бромом, на отделении мышьяка по восстановлению в виде треххлористого мышьяка при помощи отгонки и окисления последнего в мышьяковую

¹ PH_3 и AsH_3 открываются в воздухе по потемнению бумажек, смоченных раствором хлорида или бромида ртути (сероводород предварительно удерживается ватой, смоченной ацетатом свинца и высушенной).

П р и л о ж е н и е к количественному определению мышьяка см. М. С. Бальская, Гигиена и санитария, № 5, 20, 1941. О. Д. Хализова, К определению фосфористого водорода, Диссертация, II ММН, 1945.

² Описание определения принадлежит О. Д. Хализовой, Гигиена труда и техника безопасности, № 3, 78, 1935.

кислоту. Фосфорная и мышьяковая кислоты определяются далее по Дениже¹.

Воздух просасывается через 3 соединенных последовательно поглотителя. В первые два поглотителя наливают по 15 мл бромной воды, в третий — 15 мл 40% раствора едкого натра для улавливания паров брома. Воздух протягивается со скоростью, не превышающей 20 л в час.

Для определения бромная вода из поглотителей переливается в коническую колбу на 150 мл. В эту колбу (рис. 11) вставляются капельная воронка и отводная трубка. Отводная трубка соединяется с шариковым холодильником (лучше через шлиф), поставленным вертикально. Приемником у холодильника служит вторая колба такого же объема, как и первая. Из второй колбы идет отводная трубочка, соединенная с третьей колбой.

В первую колбу помещают жидкость из поглотителей. Бром отгоняют через холодильник, собирают во вторую колбу (трубка холодильника опущена в воду для удержания брома) и дополнительно улавливают в последней колбе.

После удаления брома ведется упаривание жидкости до минимального объема, по возможности досуха. Затем через делительную воронку приливают восстановитель (0,5 г бисульфита, растворенного в 5 мл воды) и прибавляют 20 мл соляной кислоты удельного веса 1,19.

Образующийся треххлористый мышьяк улетучивается через холодильник и, попадая в колбу, где имеется бромная вода, снова окисляется в мышьяковую кислоту. Таким образом, происходит разделение фосфорной и мышьяковой кислот. В первой колбе остается фосфорная кислота; раствор по возможности отгоняют, затем колбу снимают, содержимое колбы выпаривают досуха на водяной бане. Остаток растворяют в 10 мл дистиллированной воды и 5 мл берут для колориметрического определения фосфорной кислоты.

Определение мышьяковой кислоты. Жидкость из второй колбы выливают в фарфоровую чашку, туда же добавляют 5 мл бромной воды для ускорения окисления (в случае, если бром в значительной степени улетучился) и упаривают на водяной бане

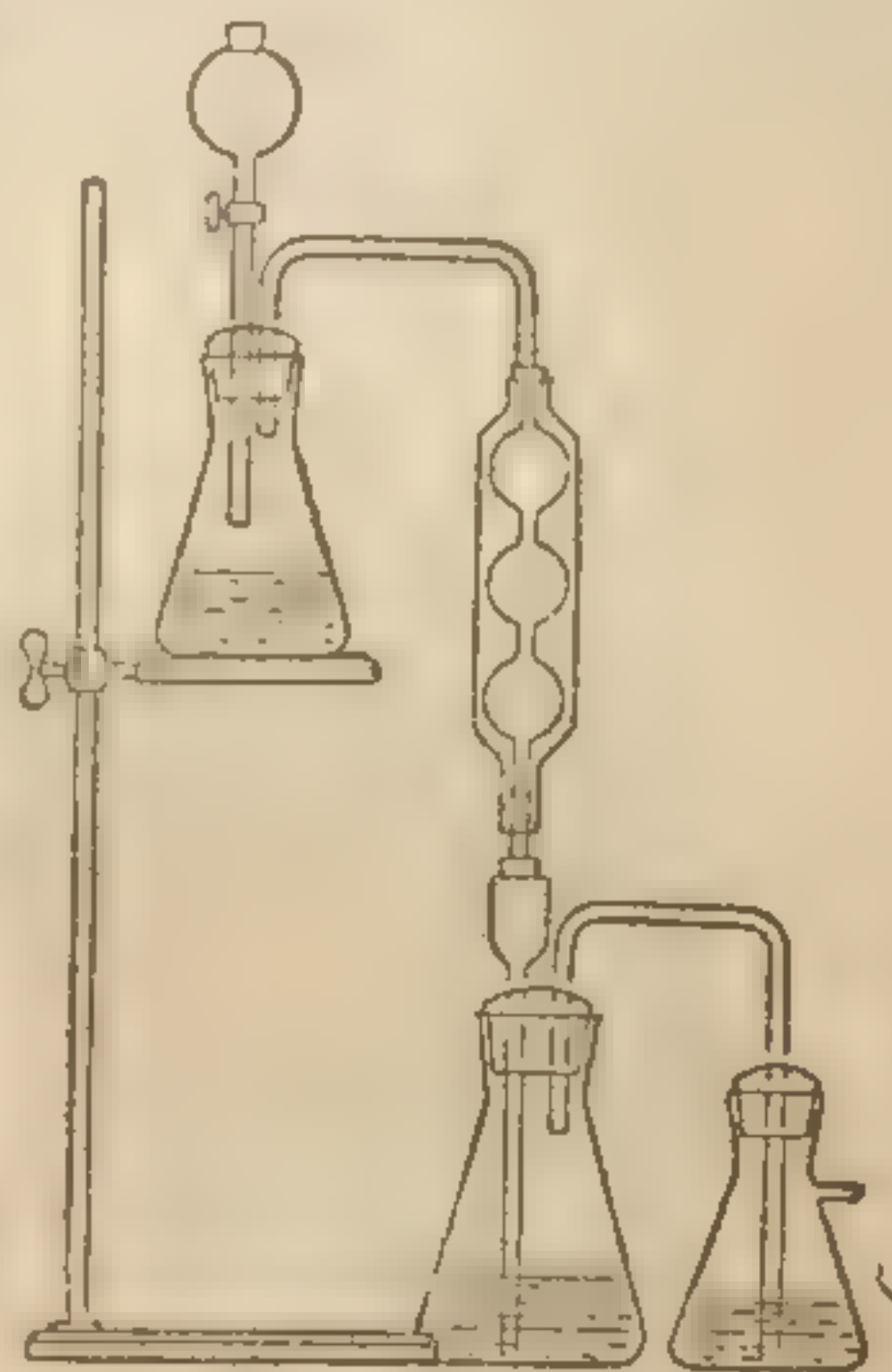


Рис. 11. Прибор для разделения мышьяка.

¹ Реактив Дениже готовится следующим образом: в колбу емкостью 250 мл помещают 25 мл 10% раствора молибдата аммония, прибавляют 25 мл концентрированной серной кислоты, по охлаждении смеси вносят 0,35 г медных опилок (электролитическая медь), добавляют до 250 мл водой. В продолжение часа жидкость взбалтывают, затем сливают в другую склянку; полученный реактив сохраняется в темном месте несколько месяцев.

досуха. К сухому остатку прибавляют 10 мл дистиллированной воды и 5 мл берут для колориметрического определения мышьяковой кислоты.

В ряд колориметрических пробирок вносится стандартный раствор $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (1 мл его соответствует 0,01 мг PH_3) и отдельно $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ¹ (1 мл соответствует 0,01 мг AsH_3). Шкала готовится с интервалом в 0,1 мл — от 0,1 до 1 мл.

После внесения соответствующего количества стандартов все пробирки доливают дистиллированной водой до 5 мл. Затем во все пробирки, как испытуемые, так и стандартные, приливают по 0,3 мл реактива Дениже. После этого их помещают на 10 минут в кипящую водяную баню: появляется синее окрашивание. По охлаждении производят сравнение опытных проб со стандартными. При расчете надо учитывать:

- v — общее количество протянутого воздуха;
- a — найденное количество AsH_3 или PH_3 ;
- b — количество раствора, взятого для определения;
- c — объем всей жидкости, в которой находится опытная проба.

Тогда $\frac{a \cdot c}{b \cdot v}$ равно количеству миллиграммов AsH_3 и PH_3 в 1 л воздуха. Допустимое количество AsH_3 — 0,0005 мг/л.

При нахождении в воздухе одного PH_3 или AsH_3 исследование упрощается: жидкость из поглотительных склянок (бромная вода) выпаривают на водяной бане досуха. Остаток растворяют в 10 мл дистиллированной воды и из них 5 мл берут для сравнения со стандартами (см. выше) из $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ при определении PH_3 и из $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при определении AsH_3 .

Определение в воздухе элементарного фосфора и его галогенных соединений (хлорокись фосфора, треххлористый фосфор) при совместном присутствии². *Принцип метода.* 1. Определение элементарного фосфора: а) поглощение раствором нитрата серебра; б) окисление образовавшегося фосфида (Ag_3P); в) определение фосфорной кислоты по Дениже (с пересчетом на Р).

2. Определение хлороксида фосфора: а) поглощение водой; б) колориметрическое определение фосфорной кислоты по Дениже (с пересчетом на Р).

3. Определение треххлористого фосфора: а) поглощение бромной водой; б) колориметрическое определение общего количества фосфорной кислоты по Дениже (с пересчетом на Р); в) вы-

¹ Соль $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ выветривается на воздухе и поэтому должна быть перекристаллизована.

² Такое совместное присутствие имеет место на заводах приготовления хлороксида фосфора. До настоящего времени определялась общая сумма соединений фосфора. Раздельное определение принадлежит О. Д. Хализовой. Такое определение имеет большое значение, так как действие на организм человека паров элементарного фосфора и его галогенных соединений не одинаково.

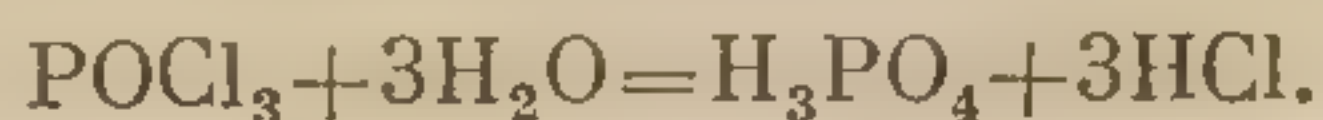
читание из общего количества фосфора количества Р в виде хлорокиси фосфора и элементарного фосфора.

Реактивы. 1. Бромная вода, приготовленная на 10% растворе бромиде калия. 2. 40% раствор едкого натра. 3. 0,1 н. раствор нитрата серебра. 4. Раствор молибденовой сини¹. 5. Раствор $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; 1 мл этого раствора соответствует 0,01 мг фосфора (навеска — 0,0288 г на 250 мл воды).

Поглощение и определение. Поглощение идет в трех системах поглотителей. Первая система поглотителей служит для определения элементарного фосфора — три поглотителя, содержащих по 15 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра. Пары элементарного фосфора с раствором нитрата серебра образуют фосфид серебра Ag_3P — осадок темнобурого цвета. Осадок отфильтровывают на воронке со стеклянной пластинкой, промывают (2 раза по 5 мл) дистиллированной водой. Затем прямо на фильтре обрабатывают 10 мл бромной воды, приливая последнюю небольшими порциями. Жидкость выпаривают на водяной бане. Остаток растворяют в 10 мл дистиллированной воды и в 5 мл раствора определяют фосфорную кислоту. В колориметрическую пробирку к 5 мл испытуемого раствора прибавляют 2 капли молибденовой сини, нагревают на кипящей водяной бане 10 минут. Одновременно с этим готовят шкалу из стандарта (стандартный раствор Na_2HPO_4), 1 мл которого соответствует 0,01 мг фосфора. Условия нагревания должны быть строго одинаковы как для опытных, так и для стандартных проб.

После охлаждения растворов в пробирках производят колориметрирование. Найденное количество фосфорной кислоты соответствует элементарному фосфору. Чувствительность метода — 0,001 мг в 5 мл.

Вторая система поглотителей (три поглотителя) наполняется дистиллированной водой. В водном поглотителе определяется фосфорная кислота из хлорокиси фосфора:



К 5 мл испытуемой пробы (каждый поглотитель целесообразно исследовать отдельно) в колориметрическую пробирку прибавляют 2 капли молибденовой сини и ведут определение, как указано выше. Найденное количество фосфорной кислоты соответствует фосфору, образовавшемуся из хлорокиси фосфора. Для пересчета

¹ Трехокись молибдена получают прокаливанием молибдата аммония до исчезновения запаха аммиака. К 50 мл серной кислоты удельного веса 1,84, нагретой до выделения белых паров, прибавляют 3 г порошкообразной трехокиси молибдена и нагревают раствор на водяной бане в течение 5—10 минут до полного растворения введенного реактива.

В остывший раствор вливают 50 мл воды, в разогревшуюся жидкость прибавляют 0,15 г чистого порошкообразного молибдена и нагревают в течение 3—5 минут. Полученный реактив синего цвета. Внесенный в воду, он обесцвечивается. В растворе, содержащем фосфорную кислоту, синяя окраска восстанавливается.

Другой способ приготовления молибденовой сини см. стр. 123.

Фуркангидрид

на количество хлорокиси фосфора найденное количество фосфора надо умножить на коэффициент:

$$\frac{\text{POCl}}{\text{P}} = 4,94.$$

Третья система также состоит из трех поглотителей: в двух поглотителях по 15 мл бромной воды, в третьем — 40 % раствор едкого натра для поглощения паров брома. В этих поглотителях происходит поглощение элементарного фосфора, хлорокиси фосфора и треххлористого фосфора. Треххлористый фосфор и элементарный фосфор окисляются до фосфорной кислоты. Бромную воду из двух поглотителей (щелочь не исследуется) выпаривают на водяной бане, к остатку прибавляют 10 мл дистиллированной воды. В 5 мл колориметрически определяют фосфорную кислоту. Найденное количество фосфорной кислоты соответствует элементарному фосфору и фосфору галогидных соединений. Все три системы поглотителей ставятся в одной «точке». Скорость берется одна и та же, не больше 20 л в час.

Расчеты:

- c — общее количество фосфора (выраженное в P), найденное из исследования жидкости бромных поглотителей;
- b — количество фосфора (выраженное в P), найденное из исследований водных поглотителей (POCl_3);
- a — количество элементарного фосфора из фосфида;
- 4,94 — коэффициент перевода фосфора (P) в POCl_3 ;
- 4,42 — коэффициент перевода фосфора в PCl_3 ;
- v — литраж пропущенного воздуха.

I. Количество элементарного фосфора (P) $\frac{a}{v} = m$ мг P в 1 л.

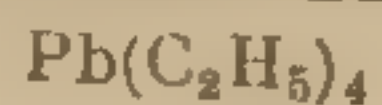
II. Количество хлорокиси фосфора (POCl_3):

$$\frac{b \cdot 4,94}{v} = n \text{ мг } \text{POCl}_3 \text{ в 1 л.}$$

III. Количество треххлористого фосфора (PCl_3):

$$\frac{c - (a + b) \cdot 4,42}{v} = q \text{ мг } \text{PCl}_3 \text{ в 1 л.}$$

ТЕТРАЭТИЛСВИНЕЦ



В особых случаях перегонкой с водяным паром из судебнохимических объектов изолируется тетраэтилсвинец. Об изолировании и открытии этого вещества см. ниже (стр. 147).

Р

и ба
но
разу
кар

мыш
арс
с хл

чтоб
вап
вам

деп
а ог
веш
ксы
раз
чес

тера
пос
Баб
орг
его
(КС
иду

вну
вот

287,

РАЗРУШЕНИЕ (ОКИСЛЕНИЕ) ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Изолирование соединений мышьяка, солей тяжелых металлов и бария, на которые токсикология указывает как на яды, возможно лишь по разрушению (окислению) органических веществ, образующих ткани и жидкости организма, пищевые продукты, лекарства и пр. (белки, углеводы и некоторые другие вещества).

Все эти вещества дают с солями тяжелых металлов и мышьяком *неионизированные* соединения, например, производные *арсенобензола*, органические соединения ртути, соединения меди с хлорофиллом и пр.

Основная цель разрушения (окисления) и заключается в том, чтобы из неионизированных и комплексных соединений, образованных металлами с белками и другими органическими веществами, выделить в виде ионов искомые вещества.

Часто разрушение органических веществ не может быть доведено до полного превращения их в неорганические соединения, а ограничивается переводением в смесь более простых органических веществ, не содержащих комплексов искомых веществ или комплексы которых разлагаются при последующих реакциях. Кроме того, разрушением преследуется цель удалить большую массу органического вещества.

Из многочисленных способов разрушения, описанных в литературе, самым универсальным и почти всегда применимым до последнего времени был способ, разработанный Р. Фрезениусом и Бабо¹. Способ Фрезениуса и Бабо заключается в разрушении органических веществ, составляющих объект, хлором в момент его образования. При взаимодействии хлорноватокислого калия (KClO_3 — бертолетовой соли) и соляной кислоты образуется хлор, идущий на окисление органических веществ:

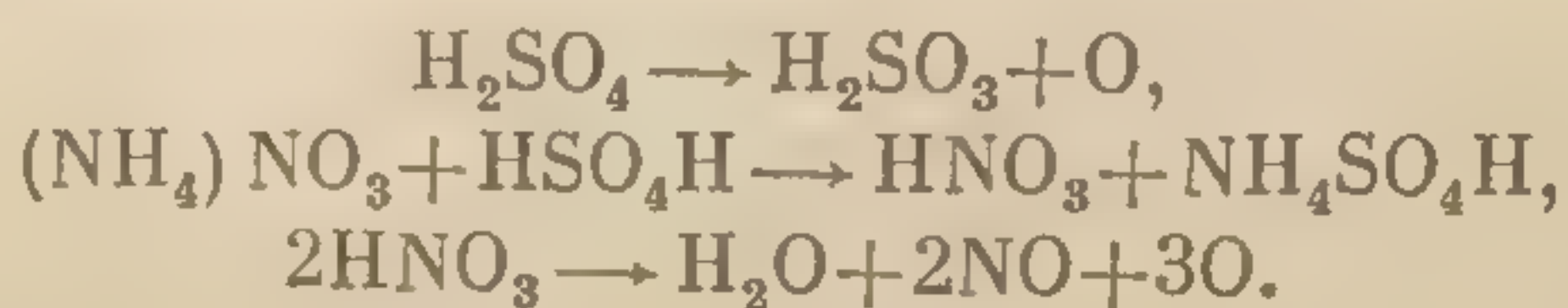


Разрушение хлором *всегда* применялось при исследовании внутренних органов трупов, большинства пищевых продуктов животного происхождения и пр.

¹ R. Fresenius и L. Babo, Liebigs Annalen der Chem. u. Pharm., 49, 287, 1844.

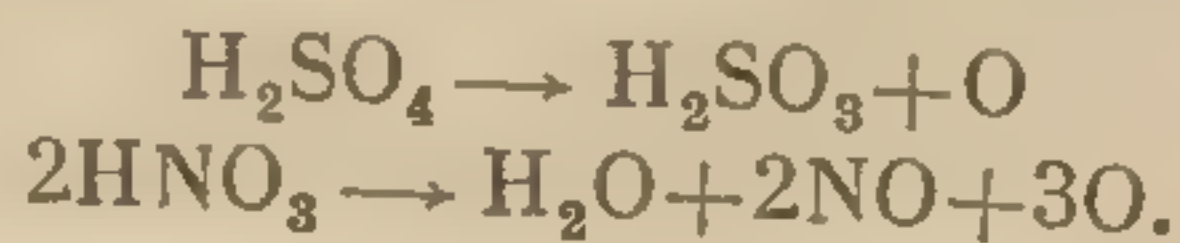
Из различных вариантов этого способа ниже описан тот, который применялся с 1902 г. проф. Степановым и его учениками. Этим способом пользовался и ряд судебных химиков Московского врачебного управления, в том числе А. И. Богословский (скончался в 1902 г.).

Далее общим методом является разрушение *серной кислотой* с нитратом аммония по способу Степанова¹. Способ А. Степанова основан на способности серной и азотной кислот, восстанавливаясь, окислять органические вещества:



Применение этого способа оказалось почти неизбежным при разрушении объектов, богатых *углеводами*, например, пищевых веществ, как, например, хлеба, муки, патоки, растительных консервов и пр.

Способ оказался удобным и при исследовании животных консервов, при разрушении *остатка мочи* (по ее выпариванию, см. ниже), органических красок и вообще тех объектов, которые исследуются в сравнительно *небольших количествах и трудно разрушаются*. Способ удобен также при разрушении внутренних органов трунов. Широкое распространение получило разрушение органических веществ смесью азотной и серной кислот:

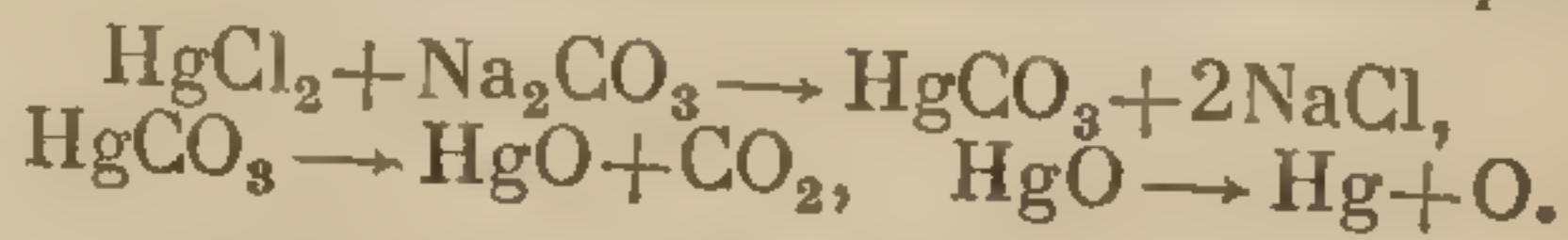


Кислород идет на разрушение (минерализацию, окисление) органических веществ.

Из методов, предложенных в последние годы, следует упомянуть разрушение органических веществ пергидролем в присутствии концентрированной серной кислоты. Малая доступность пергидроля для судебнохимических лабораторий ограничивает применение этого метода².

Из частных методов разрушения с ограниченной областью применения мы рассмотрим:

1. **Сплавление с содой и натриевой селитрой.** Применение метода возможно только при *исключении из плана исследования открытия или определения соединений ртути*, так как при этих условиях образуется и улетучивается *металлическая ртуть*:



¹ Способ применялся с 1903 г. На него указывается в работе «Нитрование при помощи азотнокислых солей», Журнал прикладной химии, 1, 1924.

² Из предложений этого рода можно назвать работу О. А. Шрейбер, Лабораторная практика, 15, № 7—8, 28, 1940.

Далее применение метода возможно лишь при небольшом количестве объекта. Таково *добавочное разрушение* при способе Фрезениуса и Бабо органических веществ, отделенных с сернистыми соединениями мышьяка, сурьмы и олова, разрушение пилюль, органических красок, органических препаратов мышьяка, остатков мочи — при малых количествах их. Особенно удобен этот способ при специальном исследовании перечисленных объектов на мышьяк.

2. Простое сожжение прокаливанием применимо лишь в немногих случаях, например, при специальном исследовании на медь зеленых растительных консервов или открытия солей марганца в трупном материале. Широкому применению этого метода препятствует улетучивание в результате восстановления целого ряда металлов: свинца, ртути, цинка и особенно мышьяка.

ОБЩАЯ ПОДГОТОВКА ОБЪЕКТОВ К РАЗРУШЕНИЮ

Твердые вещества (внутренние органы трупов, остатки пищи, пищевые продукты и пр.) *измельчаются* и перемешиваются.

Если объект содержит спирт в качестве консервирующего вещества, то исследуемый объект *слабо* подщелачивают карбонатом натрия (для разложения летучих хлоридов мышьяка, ртути и пр.), помещают в фарфоровую чашку и спирт отгоняют на водяной бане при возможно низкой температуре (40—50°). (Наличие спирта может обуславливать взрыв при разрушении соляной кислотой и хлоратом калия.)

Если количество жидкого объекта (например, мочи) велико, то объект *слабо* подщелачивают и в фарфоровой чашке на водяной бане *сгущают* (при разрушении хлором) или выпаривают *досуша* (при разрушении серной кислотой и нитратом аммония).

Количество объекта, которое берется для разрушения, зависит от *общего* количества объекта, обстоятельств дела и других моментов. Например, если умерший жил после отравления сравнительно долгое время, в течение которого шло выделение принятого вещества (например, препаратов ртути), или когда есть указания на малую дозу принятого вещества и т. д., приходится брать возможно большее количество объекта.

При малых количествах объекта, доставленного для разрушения, приходится употреблять и остатки от перегонки с водяным паром, из которых избыток воды удаляется, как описано выше при исследовании жидкостей.

При значительных количествах объектов, подлежащих разрушению (например, 400—500 г внутренних органов трупа, 50—100 г хлеба или муки и т. п.), целесообразно, а иногда даже необходимо разделить объект на отдельные порции (две, три и т. д.) и разрушать их отдельно, соединив затем полученные жидкости.

Параллельно с разрушением органического вещества иногда ставят слепой опыт.

РАЗРУШЕНИЕ ХЛОРАТОМ КАЛИЯ KClO_3 (БЕРТОЛЕТОВОЙ СОЛЬЮ) И СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ

Объект, подготовленный, как сказано выше, помещают в объемистую круглодонную колбу (лучше из твердого, например, «пирекс» стекла, не отдающего мышьяка), заполняя не более одной трети ее объема. Отверстие колбы закрывают *новой корковой пробкой* с проходящей через нее легкой стеклянной трубкой (в 75—100 см), изогнутой в виде спирали или в обе стороны углами и являющейся воздушным холодильником, задерживающим следы паров (рис. 12).

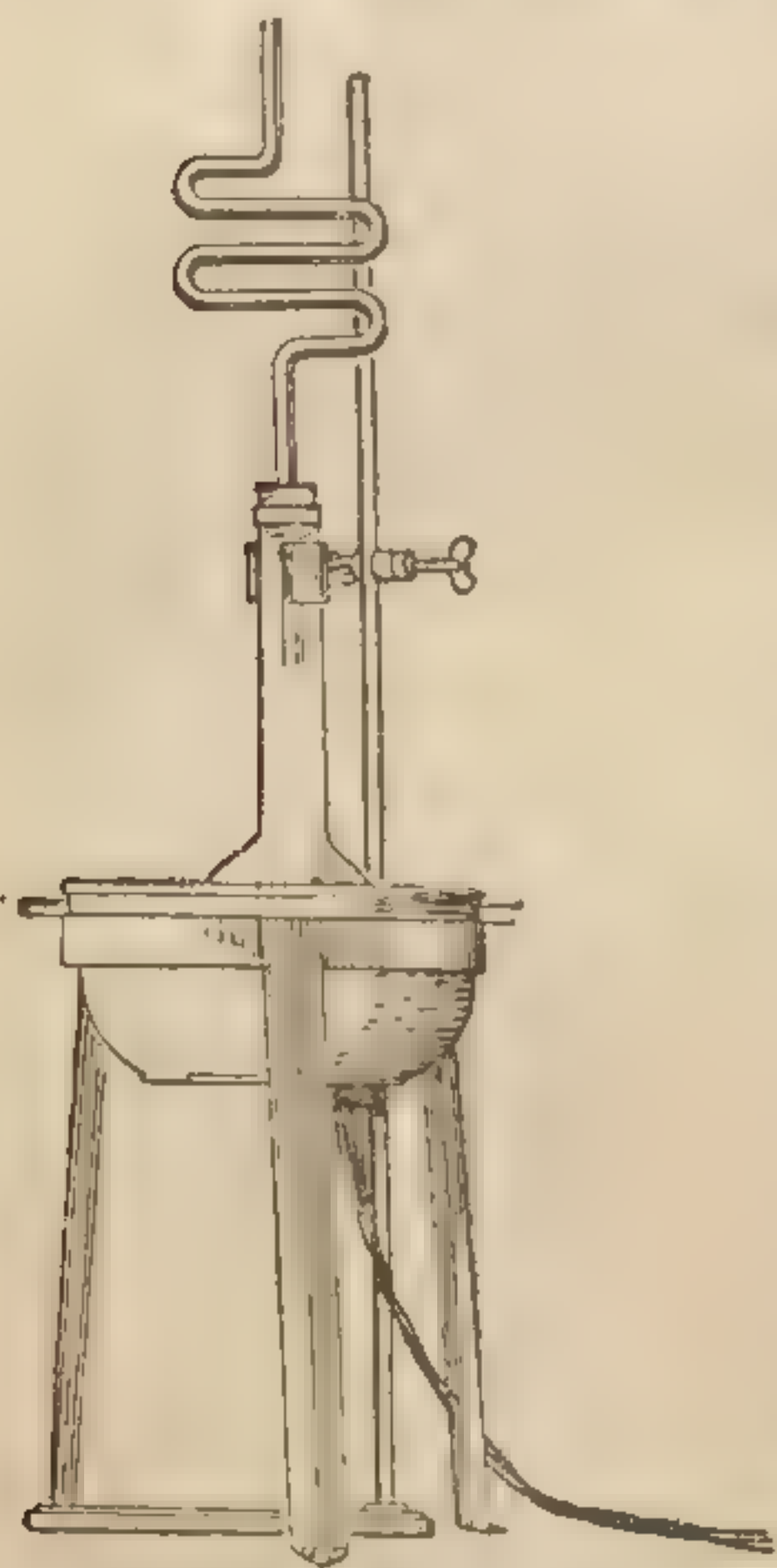
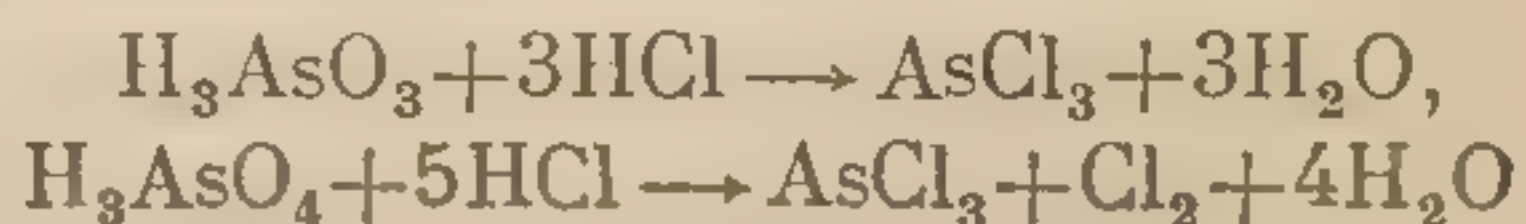


Рис. 12. Разрушение органических веществ при помощи соляной кислоты и бертолетовой соли.

Колбу помещают глубоко в водяную баню, обернув кольцо бани полосками бумаги или ткани.

Объект смешивают до образования *жидкой* кашицы с приблизительно 12% соляной кислотой.

Применение более концентрированной кислоты вело бы к ускорению разрушения, но и в известной мере к реакции ее с соединениями мышьяка

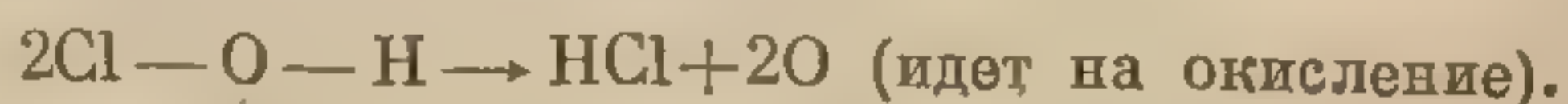


и образованию *треххлористого мышьяка, который легко улетучивается*. Достаточное количество воды, сдвигая равновесие влево, предохраняет от улетучивания следов мышьяка.

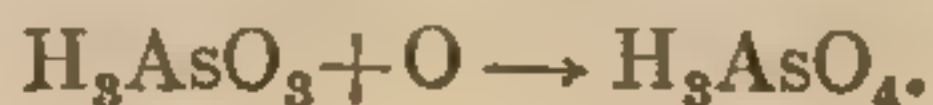
При исследовании жидкостей прибавляют концентрированную кислоту с таким расчетом, чтобы количество HCl было приблизительно равно 12%.

Далее прибавляют *небольшими порциями бертолетову соль* (например, 1—2 г)

в виде кристаллов и только после *этого* нагревают водяную баню. Прибавление бертолетовой соли в виде *кристаллов*, а равно и малыми порциями, обуславливает более медленную реакцию ее с соляной кислотой, наиболее полезную работу хлора с наименьшим его улетучиванием. Добавление бертолетовой соли вызывает образование хлора, который, реагируя с водой, обуславливает окисление: $2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCl} + \text{HCl}$,



При окислении, наряду с разрушением органического вещества, мышьяковистая кислота (H_3AsO_3) переходит в мышьяковую (H_3AsO_4).



После
нее обр
Наг
не дои
В с
ляется
кислот
Сначал
разруш
ческого
ние в б
Опе
ваться
20—30
хлора
но дол
Различ
рушени
желудк
жании
шение
5—7 ра
Пос
порций
рушени

В с
тельской
нию зав
кислото
добавле
всегда б
порций
Понятн
бует же
ние 100
300 г р
содержи
мер, 10
селезен
всех сл
время в
хлора,
этом ко
(Е. Е.
Час
быстро
хлором
ние в т
няют м

Auffind

Последняя труднее реагирует с хлористым водородом, труднее образует летучий треххлористый мышьяк.

Нагревание продолжают, добавляя *малыми* порциями KClO_3 , не допуская ее избытка.

В случае, когда, несмотря на добавление KClO_3 , хлор не выделяется вследствие израсходования HCl , прибавляют соляной кислоты (той же концентрации, как и при начале разрушения). Сначала твердые части объекта переходят в раствор, происходит разрушение форменных элементов, но еще не разрушение органического вещества¹. Далее идет уже самое разрушение, превращение в более простые вещества.

Операцию ведут до тех пор, пока цвет жидкости не будет *остаться постоянным*, например, при нагревании в течение 20—30 минут без добавления бертолетовой соли по израсходовании хлора не будет происходить *потемнения*. Это требует сравнительно долгого времени, измеряемого днями, а не только часами. Различные вещества требуют различного времени для своего разрушения при одинаковых их количествах. Так, например, стенки желудка *со следами* содержимого разрушаются быстро. При содержании же в желудке пищи, особенно богатой углеводами, разрушение очень замедляется (например, при больших порциях — до 5—7 рабочих дней).

Постоянный надзор за разрушением, *частое* добавление *малых* порций бертолетовой соли значительно сокращают время разрушения, все-таки требуя от работающего запаса терпения.

В судебнохимическом отделении Государственного научно-исследовательского института судебной медицины была проведена работа по изучению зависимости времени разрушения объектов хлоратом калия и соляной кислотой ($\text{KClO}_3 + \text{HCl}$) от способа добавления хлората. Оказалось, что добавление малыми порциями, но при постоянном наблюдении, чтобы всегда был действующий хлор (последнее достигается добавлением малых порций по 0,5—1 г), весьма сокращает время *фактического* разрушения. Понятно, имеет значение и характер объекта: наименьшего времени требует желудок и кишечник при отсутствии в них содержимого; разрушение 100 г объекта достигается в течение 10 часов «фактической» работы; 300 г разрушаются в течение 18 часов. Больше количество и наличие содержимого желудка и кишок потребовали и большего времени: например, 100 г объекта — 18 часов. На разрушение других органов (печени, селезенки и пр.) при 100 г объекта затрачивалось от 12 до 32 часов. Во всех случаях нами указываются часы «фактической» работы, когда все время в колбе для разрушения поддерживается максимальное количество хлора, что заметно по желтому окрашиванию содержимого колбы. При этом количество хлората на 100 г объекта колебалось от 10 до 25 г (Е. Е. Рождественская).

Часто появляются работы, претендующие показать возможность более быстрого разрушения органических веществ, например, при разрушении хлором в щелочной среде, разрушении газообразным хлором («разрушение в течение немногих часов») и т. д. Упомянутые способы очень соблазняют многих практических работников. Между тем во *всех* этих работах

¹ Часто в учебниках судебной химии (например, W. A.utenricht, Die Auffindung der Gifte, 223, 1923) смешиваются эти две стадии разрушения.

совершенно нет указаний о проверке, насколько идет разрушение комплексных (с белками и пр.) соединений металлов, в какой степени они еще осаждаются сероводородом.

Судебнохимическим отделением Государственного научно-исследовательского института судебной медицины отмечен случай, когда при «ускоренном» разрушении муки в одной из лабораторий в исследованных образцах не был обнаружен мышьяк, найденный двумя другими лабораториями. То же было отмечено (при повторной экспертизе) по отношению к свинцу, перешедшему из полуды в пищу. При «ускоренном» разрушении в одной из судебнохимических лабораторий не был найден свинец.

Имеет значение не только общее количество органических веществ, остающихся в растворе после разрушения, но их способность удерживать металлы в виде комплексов, не дающих реакций на ионы данного металла.

Сказанное относится особенно к соединениям ртути. Судебнохимическая практика повторной экспертизы знает многочисленные случаи, когда при заведомых отравлениях ртутью она не была найдена судебнохимическими лабораториями вследствие неполноты разрушения.

Когда достигнуто указанное *отсутствие изменений в цвете*, дальнейшее продолжение операции уже не достигает цели. Все же при этом способе остается довольно большое количество органических веществ, присутствие которых проявляется при последующем осаждении металлов сероводородом (стр. 155); с ним вместе они переходят в осадок, маскируя цвет сернистых соединений. В этих случаях необходимо дополнительное разрушение (стр. 135). Методы судебной химии часто не известны химикам, определяющим металлы в пищевых продуктах. Так, ими иногда не применяется вышеупомянутое «добавочное» разрушение.

Например, Е. Денсен (Arch. der Pharm., 264, 360) пишет, что разрушение бертолетовой солью и соляной кислотой не дает точных результатов. Поэтому автор рекомендует добавочное разрушение сплавлением с содой и селитрой как новый метод, в то время как он является *обязательным* при судебнохимических исследованиях.

Иногда при наличии углеводов осадок от сероводорода имеет *оранжево-красный, краснобурый* цвет вследствие осаждения оставшихся недоразрушенными органических веществ и имитирует сульфид сурьмы, приводя в некоторых случаях даже к ошибкам недостаточно опытных химиков.

По окончании разрушения жидкость переливают в объемистую фарфоровую чашку, разбавляют в 5—6 раз дистиллированной водой до содержания приблизительно 2% HCl (при большей концентрации HCl может образоваться летучий $AsCl_3$) и для удаления хлора ставят на слабо нагретую водяную баню (50°). Иногда для удаления хлора нагревают жидкость (до 50°) прямо в колбе, пропуская промытый воздух при помощи насоса, аспиратора или баллона с сифоном. В отсутствие хлора убеждаются при помощи бумажки, смоченной иодидом калия и крахмальным клейстером и кипящей от паров хлора. По удалении хлора к жидкости добавляют 1—2 мл (до полноты осаждения) разбавленной серной кислоты, нагревают 20—30 минут на теплой водяной бане и фильтруют через небольшой фильтр. На фильтре могут быть прежде всего плохо разрушающиеся при этих условиях жиры, остатки клетчатки и

белые осадки хлорида серебра, сульфата свинца и сульфата бария (в виде которых осаждаются серебро, свинец и барий).

При разрушении костистых рыб получается обильный осадок сульфата кальция, что надо иметь в виду при разрушении рыбы и рыбопродуктов.

Осадок (обозначим его цифрой I) промывают водой и оставляют для дальнейшей обработки и открытия названных металлов. Фильтрат же (от осадка I) оказывается уже подготовленным для осаждения сероводородом.

Разрушение хлором в момент выделения производится в большинстве случаев при больших количествах объектов животного происхождения. Этот метод является очень трудоемким, занимает много времени и, что самое главное, оказывается мало чувствительным по отношению к так называемым «металлическим» ядам. Полноты разрушения органических веществ этот метод не даст.

РАЗРУШЕНИЕ СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ И НИТРАТОМ АММОНИЯ

Объект, по возможности освобожденный от воды и хорошо измельченный, помещают в объемистую (во избежание разбрызгивания) фарфоровую чашку, смешивают при помощи стеклянной палочки с пятикратным количеством концентрированной серной кислоты (удельного веса 1,84) и нагревают на водяной бане.

Вскоре начинается обугливание, часто с бурным выделением угольного ангидрида. Когда бурная реакция начинает стихать, прибавляют очень маленькими порциями высушенный нитрат аммония¹. Когда жидкость перестанет сильно пениться, ее переливают (при этом, если необходимо, разбавляют концентрированной серной кислотой) в одну или несколько колб Кьельдаля (заполняя не более половины их объема), ополаскивают чашку концентрированной серной кислотой, сливая в колбы, и с осторожностью постепенно нагревают на сетке с асбестом или асбестовой тарелке,

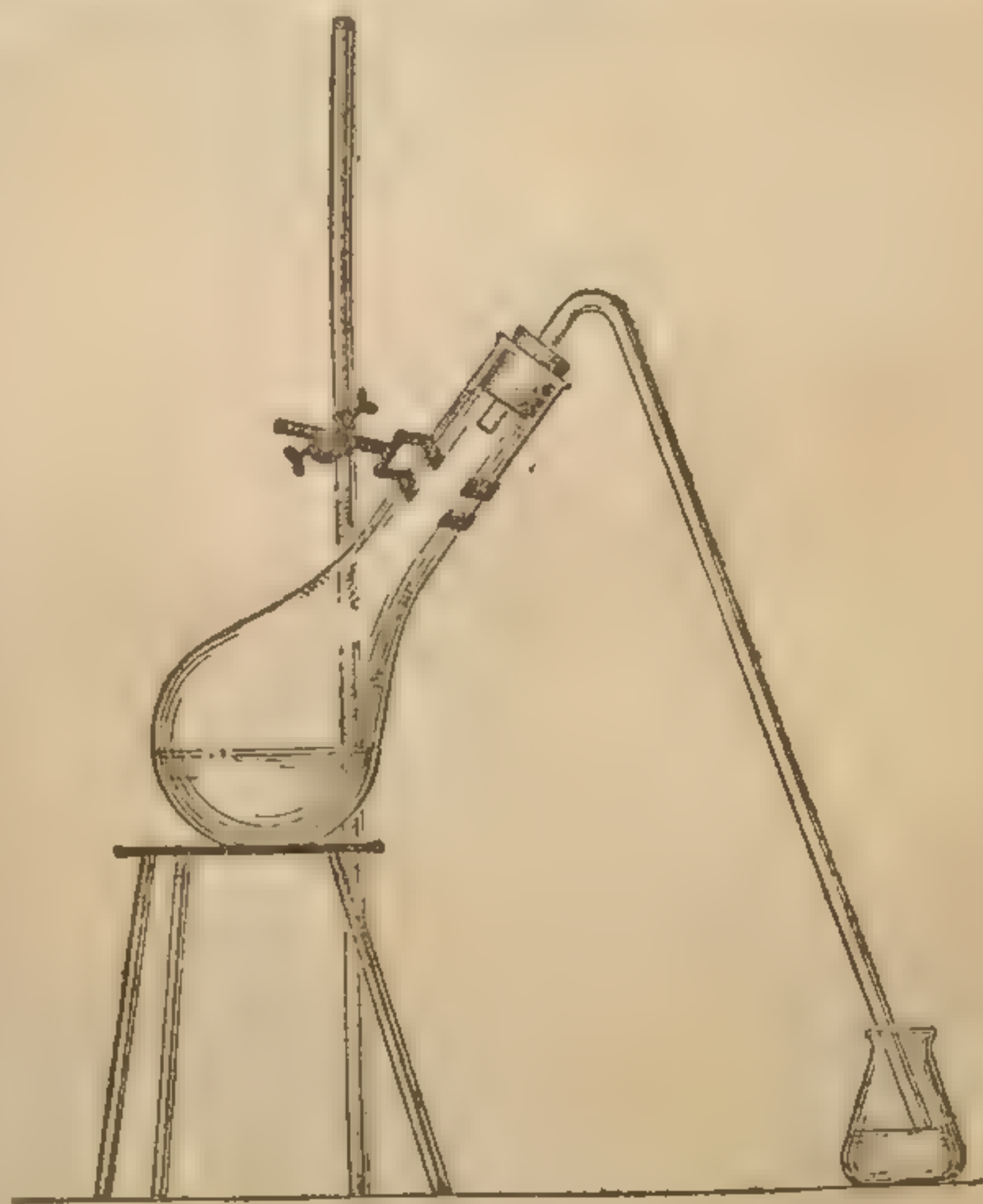


Рис. 13. Разрушение серной кислотой и нитратом аммония.

¹ Чрезвычайно опасно при этом спутать NH_4NO_3 с бертолетовой солью (взрыв), поэтому на месте работы с серной кислотой не должно быть KClO_3 .

укрепив колбу при помощи железного кольца на штативе в наклонном положении (рис. 13).

Затем *очень небольшими* порциями прибавляют время от времени сухой нитрат аммония. Последний прибавляется в таких количествах, чтобы желто-оранжевые пары окислов азота не выходили из колбы.

Нагревание и добавление нитрата аммония продолжают до тех пор, пока жидкость не станет бесцветной (или лишь едва желтоватой).

Жидкость охлаждают и разбавляют десятикратным количеством воды (понятно, вливая кислоту в воду).

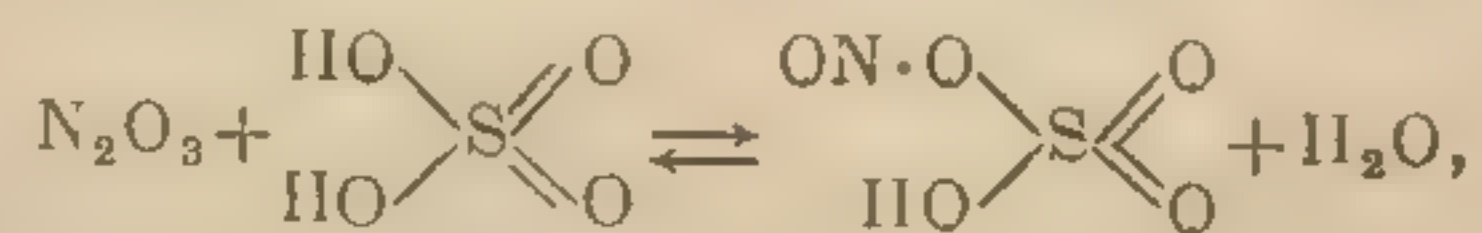
Каплю фильтрата смешивают с раствором *дифениламина* в концентрированной серной кислоте. При посинении (наличии азотной кислоты) жидкость помещают в большую фарфоровую чашку и нагревают на сетке с асбестом. При этом удаляются азотная кислота и окислы азота. Нагревание прекращают, когда появятся тяжелые густые пары серной кислоты не со стенок чашки, что наблюдается и ранее, а с самой поверхности жидкости. Снова испытывают на азотную кислоту и при положительном результате реакции жидкость разбавляют дистиллированной водой и снова выпаривают¹. Операцию повторяют до удаления азотной кислоты.

При этом может выделяться белый осадок или муть *сульфата свинца* ($PbSO_4$) и *сульфата бария* ($BaSO_4$). Осадок оставляют для

¹ Из концентрированной серной кислоты азотная кислота вполне не удаляется, как показывает опыт. В. В. Марковников (Ber. d. Deutsch. Chem. Ges., 32) допускает образование из серной и азотной кислоты соединения (смешанного неполного ангидрида):



В настоящее время химики доказали, что азотистая кислота, получающаяся, например, в процессе окисления органических веществ из азотной кислоты, при соприкосновении с концентрированной серной кислотой (концентрация выше 57,5%) образует с ней так называемую нитрозилсерную кислоту:



стойкую к термическим воздействиям.

Под влиянием гидролиза нитрозилсерная кислота очень медленно разлагается и выделяется из жидкости в виде окислов азота. При судебнохимических исследованиях операция удаления окислов азота требует 9—17 часов рабочего времени (что, по нашим наблюдениям, а также по наблюдениям других советских судебных химиков, связано с потерями ртути).

Ряд химиков (В. С. Ефимов, Э. Ю. Ливенгорст, М. Е. Неймарк, И. П. Оспов и др.) предложил методы депитрации (освобождения от окислов азота) серной кислоты с помощью химических веществ.

Ф. В. Зайковский (Московский фармацевтический институт) разработал методы денитрации жидкостей после разрушения органических веществ при судебнохимических исследованиях. В качестве денитраторов он предлагает добавление к жидкости после разрушения при нагревании сульфита натрия, мочевины и формалина. При этом на операцию денитрации уходит всего до 5 минут, что ведет к резкому сокращению времени производства анализа и тем предохраняет судебного химика от больших потерь ртути.

последующего открытия этих металлов (обозначим осадок цифрой 1).

Затем жидкость разбавляют водой до содержания 5—10% кислоты, подготовляя этим к осаждению сероводородом.

Описанный метод дает *полное* разрушение органических веществ, чем выгодно отличается от вышеописанного метода разрушения хлором в момент выделения. Способ разрушения серной кислотой с нитратом аммония, а также серной и азотной кислотами широко применяется в наших лабораториях как при разрушении объектов растительного, так и животного происхождения. К числу недостатков этого метода относится возможность значительных потерь ртути.

РАЗРУШЕНИЕ СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ И ПЕРГИДРОЛОМ

Объект обрабатывают концентрированной серной кислотой, как это описано при разрушении серной кислотой и нитратом аммония (стр. 133), затем по частям осторожно прибавляют пергидрол и нагревают в колбе Кьельдаля на пламени с сеткой, по временам прибавляя осторожно небольшими порциями судебнохимически чистый пергидрол, до тех пор, пока жидкость не станет бесцветной (или слегка желтоватой при избытке солей железа). Жидкость разбавляют десятикратным количеством воды. Осторожно удаляют остатки пергидрола добавлением сульфита натрия (SO_2 удаляют кипячением) или сульфата гидразина и далее поступают, как описано при разрушении серной кислотой и нитратом аммония (стр. 133).

В применении к судебнохимическим объектам этот метод изучен не вполне.

РАЗРУШЕНИЕ ПРИ ПОМОЩИ СПЛАВЛЕНИЯ С СОДОЙ И НАТРИЕВОЙ СЕЛИТРОЙ

Подлежащий разрушению объект (1—2 г) растирают в фарфоровой чашке со смесью 2 частей карбоната натрия и 1 части нитрата натрия, смачивают водой и высушивают на водяной бане.

Далее в объемистый тигель (например, в 30—50 мл) помещают 5—6 г сухого нитрата натрия и, осторожно нагревая, расплавляют, ватем пламя убавляют, нагревая лишь так, чтобы не застыл сплав, и при помощи фарфорового шпателя или ложечки вносят в расплавленную селитру чрезвычайно малыми порциями объект, подготовленный, как описано выше. Прибавление объекта производится так, чтобы в тигле не вспыхивало сильного пламени и вещество не удалялось при этом в виде пыли с избытком выделяющихся газов. Следующая порция объекта прибавляется тогда, когда сгорела предыдущая (исчезла черная окраска сплава от угля). По сжигания всего объекта содержащую его чашку несколько раз

«ополаскивают» сухим карбонатом натрия и последний ссыпают в тигель. Затем тигель охлаждают и содержимое обрабатывают горячей водой. В прозрачный раствор или мутную смесь пропускают ток угольного ангидрида, отфильтровывают осадок и промывают его.

Если присутствует свинец, он при сплавлении переходит в карбонат, затем — в окись, отчасти при обработке водой — в гидроксид свинца, несколько растворимую в воде. Угольный ангидрид переводит их обратно в карбонат свинца. Олово переходит в Na_2SnO_3 , нерастворимую в присутствии натриевых солей, но заметно растворяющуюся в чистой воде (промывание). Угольный ангидрид выделяет нерастворимую оловянную кислоту.

Из фильтрата сполна удаляют азотную кислоту и испытывают на мышьяк (стр. 158).

Хорошо промытый осадок обрабатывают концентрированной соляной кислотой, жидкость разбавляют водой и фильтруют.

Нерастворимый остаток (металлическое серебро, хлорид свинца, хлористое олово, треххлористая сурьма) исследуют на серебро, свинец, олово и сурьму (стр. 138, 140, 176 и 178).

Фильтрат по разбавлении водой осаждают сероводородом (стр. 155).

Метод сплавления с содой и селитрой находит применение как дополнительный к вышеописанным методам. Самостоятельно применяется лишь при исследовании малых количеств вещества, да и то при исключении из исследования соединений ртути (стр. 128).

РАЗРУШЕНИЕ СЖИГАНИЕМ ПРИ ПРОКАЛИВАНИИ

Объект, например, зеленые растительные консервы (горошек, огурцы и т. д.), трупный материал при специальных заданиях, например, исследовать на соли марганца, сначала высушивают, затем обугливают при нагревании в фарфоровой чашке на песчаной бане или на асбестовой тарелке (при *осторожном* нагревании во избежание растрескивания чашки).

Когда объем остатка уменьшится, остаток обуглится или даже превратится в пепел, его смачивают концентрированным раствором нитрата аммония, высушивают на водяной бане, помещают в объемистый фарфоровый тигель¹ и осторожно нагревают на очень маленьком пламени, держа вначале дно тигля высоко над пламенем, не допуская вспышки угля, а заставляя его медленно истлевать. Если полученная зола имеет черный или серый цвет от оставшегося угля, ее снова смачивают раствором нитрата аммония, высушивают на водяной бане и снова прокаливают.

Золу осторожно смачивают разведенной азотной кислотой, затем ею обливают и нагревают. Раствор фильтруют, выпаривают

¹ При надобности (большом количестве объекта) — в два или несколько тиглей.

на водяной бане досуха, остаток растворяют в воде и исследуют на металлы [главным образом медь (стр. 191), марганец (стр. 198)].
Метод имеет крайне ограниченное применение.

ОБРАБОТКА ОСАДКА (I) ПОСЛЕ РАЗРУШЕНИЯ СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ С БЕРТОЛЕТОВОЙ СОЛЮЮ (ОТКРЫТИЕ СЕРЕБРА, СВИНЦА И БАРИЯ) И ПО РАЗРУШЕНИИ СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ С НИТРАТОМ АММОНИЯ (ОТКРЫТИЕ СВИНЦА И БАРИЯ)
(схема судебнохимического исследования, стр. 203).

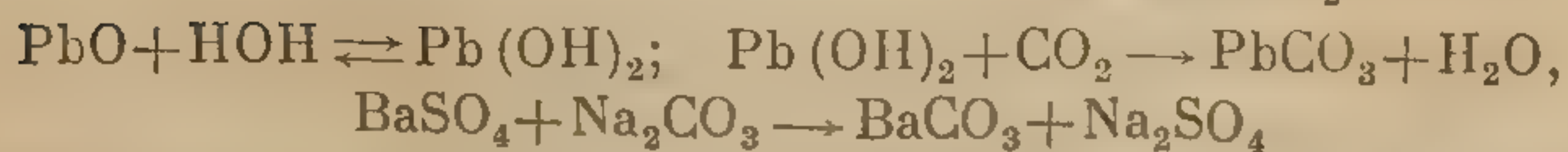
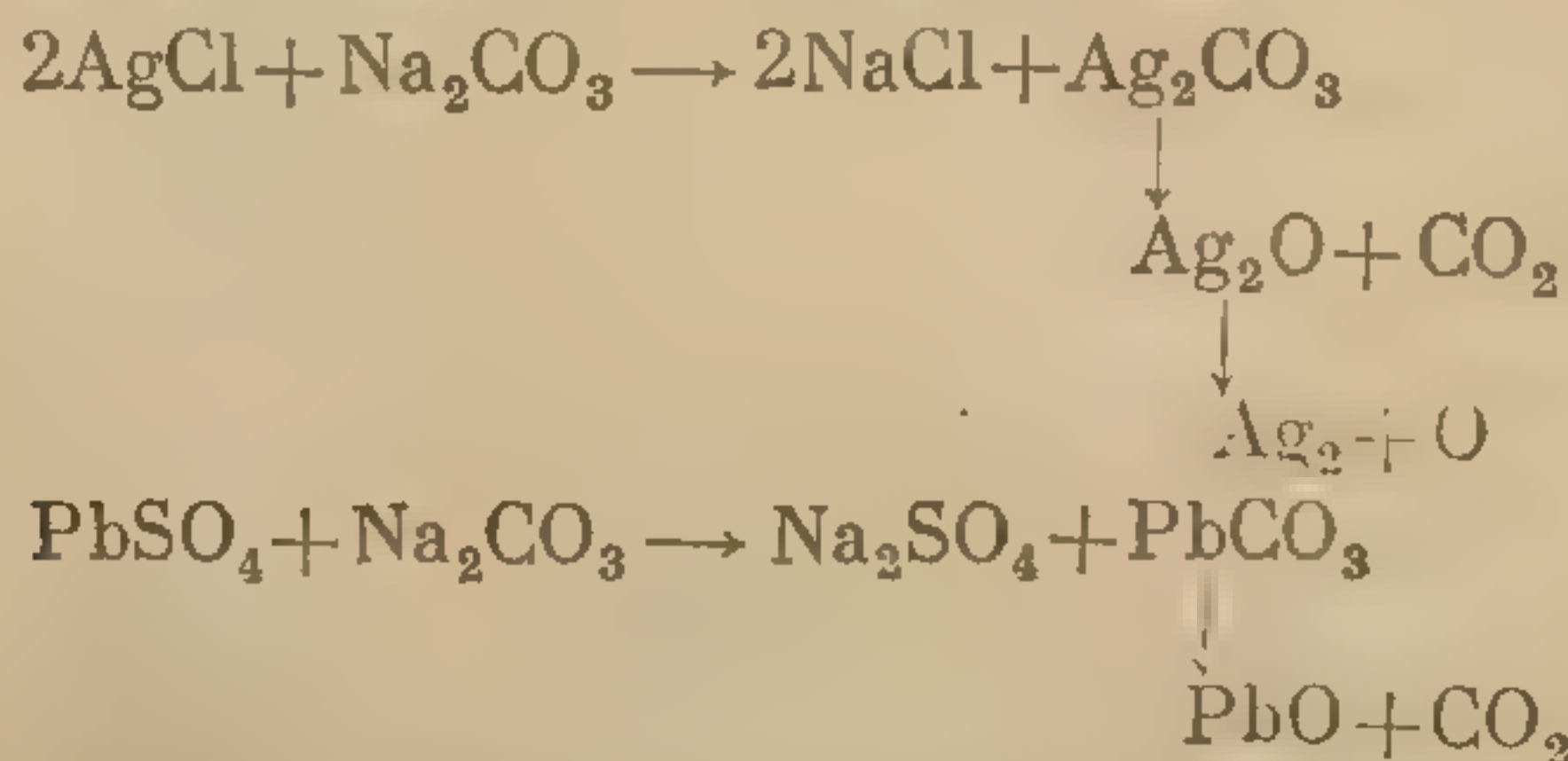
При *большом количестве* оставшегося жира осадок I, промытый и *высушенный*, в случае надобности обрабатывают для удаления жира *петролейным эфиром*. Затем остаток по освобождении от эфира (или при малых количествах жира без обработки им) помещают в фарфоровый тигель, измельчают и растирают со смесью 2 частей Na_2CO_3 и 1 части NaNO_3 ¹ и осторожно, на малом пламени, держа тигель высоко над пламенем, нагревают до полного сплавления содержимого, не допуская выпышки. Сплав должен быть *белым* или *серым* (при серебре) и не должен содержать угля.

Сплав удаляют из тигля, обрабатывая возможно *малым* количеством *горячей* воды, чтобы быстро получить *насыщенный* раствор Na_2CO_3 и этим не допустить обратимости реакции (при наличии бария):



Раствор сливают в стаканчик или коническую колбочку. В прозрачную жидкость или мутную смесь пропускают угольный ангидрид для превращения окиси свинца (при его наличии), несколько растворимой в воде $[\text{PbO} + \text{HON} \rightarrow \text{Pb}(\text{OH})_2]$, в карбонат свинца.

При сплавлении с содой и селитрой хлорид серебра переходит в металлическое серебро, сульфат свинца (после пропускания угольного ангидрида) и сульфат бария — в карбонаты:



Смесь после обработки угольным ангидридом фильтруют, осадок хорошо промывают сначала насыщенным раствором соды,

¹ Частный случай разрушения органических веществ (стр. 135).

затем дистиллированной водой до тех пор, пока фильтрат не перестанет давать реакции на сульфат-ионы (SO_4^{2-}) от BaCl_2 , подкисленного HCl , и на ионы хлора (Cl^-) от AgNO_3 при подкислении HNO_3 .

Промытый остаток растворяют в концентрированной HNO_3 , раствор выпаривают на водяной бане досуха, остаток растворяют в нескольких каплях HCl (в зависимости от его количества) в нескольких миллилитрах дистиллированной воды и исследуют, как ниже описано, на Ag^+ , Pb^{2+} , Ba^{2+} (схема исследования см. стр. 203).

СЕРЕБРО

Реакции. 1. К капле раствора на часовом стекле прибавляют каплю разведенной HCl ; при падении серебра получается белый осадок, нерастворимый в азотной кислоте, но легко растворяющийся от избытка аммиака (образование комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\text{Cl}^-$).

2. К капле раствора прибавляют каплю разведенного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, получается красное окрашивание и осадок:



(избыток HNO_3 вредит реакции — $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в ней растворяется).

3. К раствору, помещенному в узкую пробирку (например, диаметром в 2—3 мм), прибавляют 1—2 капли раствора NaOH (5%), затем, по каплям, водного NH_4OH до растворения осадка, одну каплю разведенного (например, 10%) раствора формальдегида и нагревают: появляется серая муть и осадок, а при дальнейшем нагревании — на стенках пробирки блестящее зеркало металлического серебра (зеркало может служить для представления в качестве вещественного доказательства).



Микрохимическое открытие серебра. Смешивают на часовом стекле раствор соли серебра с 10% уксусной кислотой в равных объемах и вносят в смесь кристаллик $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; появляются кристаллы $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, имеющие вид прямоугольников, ромбов и пик, окрашенных в оранжево-красноватый цвет (рис. 14). Открываемый минимум 0,15 μAg ; предельная концентрация 1 : 6 500¹.

Количественное определение. При больших количествах серебра его можно определить *весовым* путем в виде AgCl . При малых количествах возможно лишь титрование по Фольгарду 0,1 н. или 0,01 н. раствором роданида аммония.

Источники отравления и токсикологическое значение. Наблюдались случаи отравления нитратом серебра (ляписом) вследствие

¹ И. М. Коренман, Микрорентгенохимия, 1947.

смешенный, ошибочных приготовлений медикаментов и пр. Встречались и случаи самоотравлений вследствие доступности препаратов серебра, применяемых в фотографии.

Предметом судебнохимического исследования бывали краски для волос, содержащие серебро. Отчасти восстанавливаясь в металлическое серебро, отчасти разлагая содержащие серу вещества волоса, соединения серебра переходят в черный сульфид серебра, обуславливая окраску волос.

В качестве окрашивающих растворов фигурировали растворы AgNO_3 или аммиачный раствор хлорида серебра. Второй жидкостью, ускоряющей окраску, являлся обычно раствор Na_2S или $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

Объектами исследования бывают и черные пятна от серебряных солей на белье, бумаге и пр.¹.

Частные случаи открытия серебра. Для специального открытия серебра в моче ее выпаривают, остаток сплавляют с содой и селитрой (стр. 135). Сплав обрабатывают водой, отфильтровывают нерастворимый остаток (металлического серебра), промывают, растворяют в концентрированной HNO_3 и далее поступают, как при общем ходе анализа.

Для открытия серебра в волосах, тканях и пр. удобно их также сплавлять с содой и селитрой, поступая, как с остатком мочи.

Открытие серебра в красках для волос представляет общий случай применения качественного анализа.

Серебряные соли образуют на белье и пр. черные или чернотфиолетовые пятна.

Для первоначального, ориентировочного испытания пятна подвергают действию реактивов: 1) концентрированной HCl (при наличии серебра пятна не изменяются в цвете); 2) раствора KCN (по промыванию водой в случае исследования того же самого пятна): при наличии серебра пятно растворяется; 3) горячей хро-



Рис. 14. Кристаллы бихромата серебра.

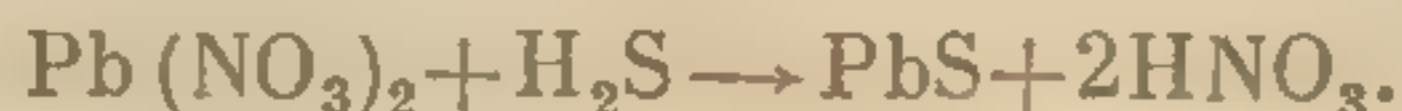
¹ Так, например, в одном случае при ошибочном приготовлении лекарства (вместо раствора арсенида натрия, *Natrii arsenicis*, был выписан под кожу раствор нитрата серебра). При наступившем отравлении (без смертельного исхода) по уничтожении самого лекарства пятна на белье пострадавшей дали возможность судебному химику установить их происхождение и этим судебным органам надлежащим образом направить дело.

мовой смеси¹: при этом получается красное окрашивание вследствие образования $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, легко растворяющегося от аммиака; образовавшееся $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ переносят на предметное стекло и сравнивают под микроскопом характерную форму оранжевых или кровавокрасных кристаллов с формой кристаллов готового препарата (рис. 14).

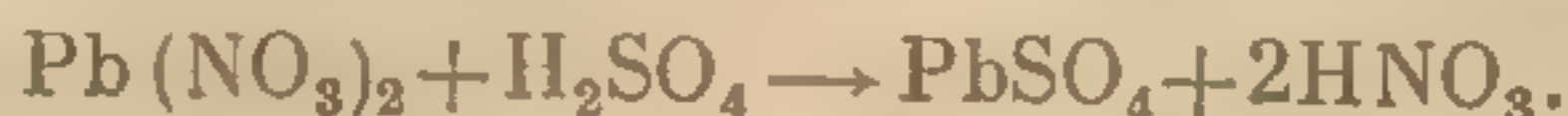
Для основного испытания, где возможно разрушение ткани, оно производится, как выше описано, сплавлением с содой и селитрой.

СВИНЕЦ

Реакции. 1. К капле раствора на часовом стекле (с подложенной под него белой бумагой) прибавляют каплю насыщенную *сероводородной воды* — появляется черный осадок или черное окрашивание.



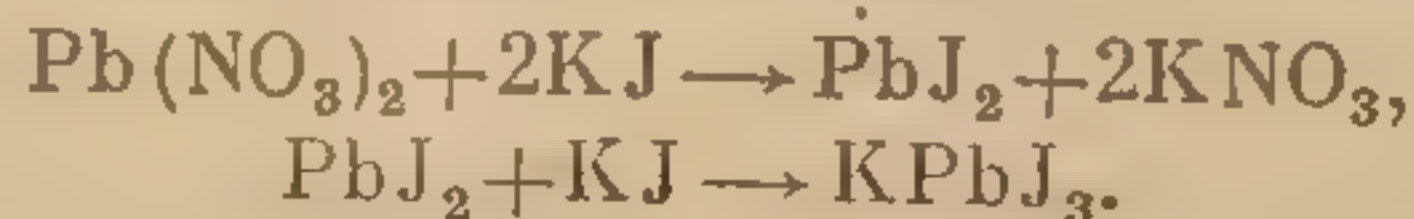
2. К капле раствора на часовом стекле (с подложенной под него черной бумагой) прибавляют 2—5 капель разведенной H_2SO_4 — появляется белая муть или осадок, увеличивающиеся при добавлении винного спирта (до двойного объема). Осадок растворяется от *едкого натра*, а также от *ацетата аммония*:



3. Каплю раствора смешивают с несколькими каплями раствора NaOH , подкисляют CH_3COOH и прибавляют по каплям K_2CrO_4 — появляется *желтый осадок*:



4. К капле раствора прибавляют *разведенного* раствора KJ ; получается желтый осадок, *растворимый в избытке* реактива, что делает реакцию менее чувствительной:



Сравнивают под микроскопом полученные осадки с готовыми препаратами.

Осадки могут служить как вещественные доказательства.

Количественное определение свинца. При достаточном количестве свинца может быть произведено *весовое определение* его в виде сульфата свинца.

Азотнокислый раствор выпаривают с серной кислотой до *полного* удаления HNO_3 , так как HNO_3 повышает растворимость PbSO_4 в воде. (Растворимость PbSO_4 в воде 41 мг в 1 л при 20° .) Жидкость по охлаждении разбавляют водой, смешивают с двойным объемом алкоголя и оставляют на несколько часов; фильтруют

¹ Хромовую смесь приготавливают, растворяя 1 часть бихромата калия в 10 частях воды и добавляя 2 части концентрированной серной кислоты.

через тигель Гуча или тигель с пористым дном, промывают сначала водой, содержащей H_2SO_4 , затем алкоголем, сушат при 100° ; далее тигель вставляют в фарфоровый тигель, снабженный асбестовым кольцом, и нагревают при помощи горелки Теклю.

Для определения *малых* количеств свинца может служить *колориметрическое* определение, основанное на том, что при очень малых концентрациях PbS последний образует коллоидальный раствор, или суспензию, и этим дает возможность сравнивать его окраску с окраской эталона.

К определенному объему раствора, например, 50 мл, прибавляют $NaOH$ до щелочной реакции¹, 1 мл 10% CH_3COOH ; растворяют 1 г NH_4Cl и прибавляют 1 мл раствора желатины² и 1 каплю 10% раствора Na_2S .

Для сравнения к 50 мл дистиллированной воды прибавляют все вышеперечисленные реактивы, как и к испытуемому раствору. Далее добавляют при помощи точной бюретки раствор нитрата свинца (0,1 г на 1 л; 0,1 мл = 0,01 мг), взбалтывая, пока окрашивание обоих растворов не будет одинаково.

Объемное определение. К испытуемому раствору прибавляют определенный объем 0,1 н. или 0,01 н. и даже менее концентрированного раствора $K_2Cr_2O_7$ (а) и CH_3COONa , жидкость нагревают на водяной бане и разбавляют (в измерительной колбе) водой до определенного объема^{3,4}. По отстаивании берут пипеткой определенное количество прозрачной жидкости, помещают в склянку или колбочку с притертой пробкой, прибавляют раствора подида калия, подкисляют разведенной серной кислотой и спустя 15 минут титруют выделившийся под 0,1 н. или 0,01 н. и даже менее концентрированным раствором $Na_2S_2O_3$, чем определяется (по перечислению на весь объем) количество не вошедшего в реакцию $K_2Cr_2O_7$ (b).

$a-b$ равно количеству $K_2Cr_2O_7$, пошедшему на осаждение свинца. $K_2Cr_2O_7$ равно 2 Pb , что может служить основанием для вычислений.

Нефелометрическое определение. Свинец переводят в хромат (см. выше) и производят нефелометрическое определение, сравнивая со стандартами.

Источники отравлений и токсикологическое значение. Не смотря на большую ядовитость металлического свинца и его солей⁵,

¹ Для связывания железа при наличии его добавляют несколько капель раствора цианида калия, образующего комплексные соли — $K_4Fe(CN)_6$ и $K_3Fe(CN)_6$.

² Растворяют 0,1 г желатины в смеси 30 мл уксусной кислоты и 70 мл теплой воды.

³ Растворимость $PbCrO_4$ — 0,17 мг на 1 л, в смесях ацетата натрия и уксусной кислоты — меньше.

⁴ Концентрация ацетата аммония и уксусной кислоты не должна превышать 5%. Объем раствора не должен превышать 20 мл, концентрация $K_2Cr_2O_7$ должна быть не менее 0,25%.

⁵ Ядовиты даже нерастворимые в воде соли, как $PbCrO_4$, $PbSO_4$, особенно же основной карбонат свинца (белила).

на сравнительно частые острые и хронические отравления пми, особенно в промышленных предприятиях, случаи смертельных отравлений редки. Поэтому объектами исследования на свинец чаще, чем внутренние органы трупов, являются рвотные массы, экскременты и моча отравившихся людей, остатки пищи, разного рода пищевые продукты¹ (преимущественно консервы^{2,3}), вода⁴, искусственные минеральные и фруктовые воды, предметы домашнего обихода, посуда, луженная оловом с большим количеством свинца, глиняная посуда со свинцовой глазурью. Далее объектами исследования бывают так называемые «симпатические чернила», представляющие раствор ацетата или нитрата свинца и служащие для «невидимого» письма⁵.

Наибольшее значение имеют свинец и его соединения при профессиональных отравлениях.

Широкое применение свинца в промышленности может повлечь за собой случаи отравлений рабочих в разного рода мастерских по обработке металла: рабочих заводов для приготовления свинцовых белил⁶, маляров, наборщиков и словолитчиков, рабочих резиновой промышленности и других лиц, соприкасающихся с препаратами свинца⁷ или металлическим свинцом. Хотя за последние годы, вследствие ряда мероприятий по охране труда, число свинцовых отравлений у нас значительно снизилось, все же они остаются самыми частыми среди профессиональных заболеваний.

Вследствие широкого распространения свинца возможно нахождение следов его во внутренних органах трупов людей, умерших от других причин. Поэтому важно количественное определе-

¹ В судебнохимическом отделении Государственного научно-исследовательского института судебной медицины отмечен случай попытки отравления колхозного скота порошком ацетата свинца, брошенным в колоду, из которой пил скот.

² Отмечен в Институте судебной медицины случай отравления детей компотом, сваренным в луженой посуде (1935 г.). При этом пострадали лишь дети, которые ели компот, стоявший до вечера в упомянутой посуде. При исследовании найден свинец.

³ Вследствие лужения или пайки консервных коробок оловом, содержащим значительное количество свинца.

⁴ Б. Фишер приводит случай смертельного отравления свинцом при малом содержании его в воде (G. Baumert, Lehrbuch der gerichtlichen Chem., 2 Aufl. 1, 1227, 1907).

В 1930 г. в Лейпциге было отмечено отравление при содержании 8—10 мг свинца на 1 л при потреблении воды в течение от 1 недели до 1 месяца. При этом вода, содержащая 3—4 мг на 1 л, уже причинила тяжелые заболевания.

⁶ Например, при внешних сношениях преступников, содержащихся в тюрьмах. Для проявления в этих случаях служит сероводородная вода, раствор сульфида натрия (серной пачепи) и даже простое нагревание (частичное подгорание на месте букв).

⁷ Постановление НКТруда о свинцовых белилах от 1 января 1926 г., Гигиена труда, № 3, 1926; Обзор законодательства, Гигиена труда, № 10, 137, 1925.

⁷ Например, были случаи отравления шоферов и монтеров (Северная Америка) вследствие применения бензина с примесью тетраэтилсвинца.

ние,
случ
(
кауч
прим
чае
с др
О
посту
сели
на в
коли
(стр.
разн
мони
П
ее ра
винно
или с
разво
Далее
ного
на св
Пр
100—
разру
Дл
и дру
кислот
твор в
личес
исслед
Дл
свинца
творя
свинца
аммон
(стр. 1
лорим
От
чашке
при с
ва раз
с содой
1 В
воду, че
большой

ние, дающее материал для суждения о возможности в данном случае отравления свинцом.

Открытие свинца в пищевых и вкусовых продуктах, красках, каучуке и пр. При малых количествах объекта (1—5 г) можно применить сожжение с содой и селитрой (стр. 135). Свинец получается при этом в виде нерастворимого в воде осадка $PbCO_3$ (вместе с другими металлами, например, железом).

Осадок растворяют в возможно малом количестве HNO_3 или поступают по общему ходу обработки при сплавлении с содой и селитрой (стр. 135). Раствор выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане досуха, остаток растворяют в возможно малом количестве воды, если нужно, фильтруют и исследуют на свинец (стр. 140). При большем количестве объекта (10—25 г) целесообразно производить разрушение *серной кислотой и нитратом аммония* (стр. 133).

После того как жидкость станет бесцветной, по удалении HNO_3 , ее разбавляют равным объемом воды, добавляют двойной объем винного спирта, оставляют на сутки и отфильтровывают осадок или следы его через возможно малый фильтр. Фильтр промывают разведенной H_2SO_4 , смешанной со спиртом, затем чистым спиртом. Далее осадок растворяют в возможно малом количестве насыщенного раствора *ацетата аммония* и с раствором производят реакции на свинец (стр. 140).

При еще больших количествах пищевых продуктов (например, 100—200 г) приходится применять один из более общих способов разрушения.

Для открытия свинца в маслах (например, в олифе), мазах и других жирных веществах их кипятят с разведенной *азотной кислотой*. По охлаждении отделяют слой жира, кислотный раствор выпаривают досуха, остаток растворяют в возможно малом количестве воды (при следах остатка — в нескольких каплях) и исследуют на свинец.

Для *количественного* определения свинца осадок карбоната свинца при разрушении сплавлением с содой и селитрой растворяют в возможно малом количестве уксусной кислоты; сульфат свинца при разрушении серной кислотой растворяют в ацетате аммония и затем применяют, если можно, весовое определение (стр. 140—141), чаще же — при малых количествах свинца — *колориметрическое* (стр. 141) или *объемное* (стр. 141) *определение*.

Открытие свинца в воде. 1—2 л воды выпаривают в фарфоровой чашке (в 200—250 мл) ¹ до 50 мл при питьевых водах и досуха — при сточных водах. В последнем случае органические вещества разрушают, в зависимости от их количества, или сплавлением с содой и селитрой (стр. 135), или нагреванием с H_2SO_4 и NH_4NO_3

¹ Выгоднее при выпаривании в небольшой чашке многократно добавлять воду, чем выпаривать в большой (например, на 1 л) и затем смывать остаток с большой поверхности, что ведет к большим потерям.

и далее производят *качественное и количественное* исследование на свинец.

Открытие свинца в полуде и глазури посуды. Испытуемую посуду наполняют 4% *уксусной кислотой* (уксусом), добавляют 1% NaCl и кипятят в течение часа. Жидкость выпаривают в фарфоровой чашке (понятно, испытанной подобным же способом на отдачу свинца глазурью). Остаток растворяют в нескольких каплях воды, испытывают на свинец (стр. 140) и производят при достаточном количестве его *колориметрическое* или объемное определение.

Для последнего посуду кипятят с раствором CH_3COOH 3 раза. Уксусную кислоту сливают, посуду ополаскивают и всю жидкость выпаривают, разбавляют до определенного объема и определяют свинец колориметрическим (стр. 141) или объемным путем (стр. 141). Здесь определится только *пзвлекаемый* 4% уксусной кислотой свинец (условное определение).

Для определения свинца в припоях, полуде последнюю очищают острым ножом, чтобы не захватить меди (или железа при исследовании жести), и 1—2 г соскоба обрабатывают в конической колбочке на водяной бане концентрированной азотной кислотой, закрыв отверстие колбы часовым стеклом.

По окончании реакции жидкость разбавляют горячей водой, по отстаивании отфильтровывают метаоловянную кислоту и промывают горячей водой до нейтральной реакции. Для определения олова осадок прокалывают и SnO_2 взвешивают. Фильтрат вместе с промывной водой выпаривают, остаток растворяют в воде, из раствора удаляют HNO_3 нагреванием с H_2SO_4 и взвешивают сульфат свинца (стр. 140).

При малых количествах свинец определяют объемным или *колориметрическим* путем.

Открытие и количественное определение свинца в моче и экскрементах. Исследуемую мочу (желательно *суточное* количество) выпаривают досуха.

а) При малых количествах сухого остатка его сплавляют с содой и селитрой (стр. 135). Наличие достаточного количества железа облегчает при последующей обработке осаждение карбоната свинца. (При наличии следов свинца суспензия окиси железа их захватывает и осаждаст.) Осадок исследуется на свинец (стр. 140); последний определяется колориметрическим или объемным путем.

б) При больших количествах остатка органические вещества разрушают серной кислотой и нитратом аммония (стр. 133). По удалении HNO_3 разбавляют водой и спиртом, выделяя при этом *сульфат свинца*. Последний, хотя бы в виде *следов*, отфильтровывают, обрабатывают на фильтре раствором ацетата аммония; с раствором проделывают качественные реакции на свинец и производят его колориметрическое или объемное определение.

в
выпа
(для
и с
ток
слаб
над
тщат
ния
шим
имес
рпмы
 HNO_3
на ф
вмест
жани
элект
пром
жащ
воло
12—4
деля
вновь
налет
По
ку пр
этом
ная в
ние то
водой
при 18
налет
крыва
Когда
в колб
вают 3
Ра
с жид
ляют д
раств
окраш
Ош
по вз
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
1 O
logie, 2
2 O
10 Суд

в) Электролитическое выделение свинца. Мочу выпаривают, остаток обрабатывают концентрированной HNO_3 (для разрушения белковых и других тел, связывающих свинец) и снова выпаривают. Операцию повторяют несколько раз. Остаток смачивают раствором ацетата аммония, высушивают и очень слабо прокалывают в фарфоровом тигле, держа тигель высоко над небольшим пламенем, не допуская вспышек. Остаток тщательно смешивают с порошком угля (для разрушения белковых и других тел, связывающих свинец) и небольшим количеством соды и прокалывают. Последняя операция имеет целью при образовании PbSO_4 превратить его в PbS , растворимый в кислотах. Прокаленную массу обрабатывают 20% HNO_3 , разбавляют равным объемом воды, фильтруют, промывая на фильтре остаток до нейтральной реакции. Растворы, слитые вместе, и промывные воды сгущают выпариванием (до содержания 15—10% кислоты) и непосредственно применяют для электролиза. Выгода этого выделения заключается в избежании промежуточных осадков.

Жидкость помещают во взвешенную платиновую чашку, служащую анодом. В качестве катода применяется платиновая проволока¹. Электролиз производят при силе тока в 0,5А в течение 12—14 часов. На чашке осаждается PbO_2 . Конец осаждения определяют, добавляя немного воды и наблюдая, не появится ли на вновь смоченной части чашки в течение полчаса светлобурый налет.

По окончании осаждения, не прерывая тока, промывают чашку при помощи сифона, добавляя слитую воду и не обнажая при этом налета. Промывание продолжают до тех пор, пока промывная вода не будет иметь нейтральную реакцию. Тогда пропускание тока прекращают и снова промывают налет дистиллированной водой. Далее при достаточном количестве налета чашку высушивают при 180° до постоянного веса и взвешивают. При малом количестве налета тотчас же по прекращении тока налет, не высушивая, покрывают 5% раствором подида калия, подкисленным CH_3COOH . Когда бурый налет станет желтым ($\text{PbO}_2 \rightarrow \text{PbJ}_2$), жидкость сливают в колбочку с притертой пробкой, желтый налет на чашке обрабатывают 30% раствором ацетата аммония. При этом PbJ_2 растворяется.

Раствор (вместе с водой, которой промывают чашку) сливают с жидкостью от первой обработки налета иодидом калия, прибавляют до обесцвечивания 0,001н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и титруют 0,001н. раствором иода, добавив крахмального клейстера до синего окрашивания.

Определение паров свинца в воздухе². Свинец определяется по взвеси PbCrO_4 , образуемой при взаимодействии свинца с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: $2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{PbCrO}_4 + 2\text{KNO}_3 + 2\text{HNO}_3$.

¹ Общая установка прибора Gadamer, Lehrbuch der chemischen Toxikologie, 2 Aufl., 122, 1924.

² Описано О. Д. Хализовой.

В стеклянный гофрированный аллонж берут 0,3—0,5 г отмытой от сульфат-ионов ваты, распределяя ее равномерно, и смачивают входной конец 1 мл 5% HNO_3 . Воздух просасывают со скоростью 8—10 л в минуту. При небольшой концентрации свинца в воздухе нужно протянуть около 500 л воздуха.

Подготовка пробы к анализу. Вату из аллонжа перепосыт в стаканчик. Аллонж промывают 10 мл горячей 5% HNO_3 , сливая ее в стаканчик на вату. Стеклойной лопаточкой перемешивают вату с HNO_3 . Переносят все в воронку Бюхнера без фильтра и отжимают вату. Затем перепосыт вату опять в стаканчик, дважды промывают ее 5 мл горячей воды, отжимая на той же воронке.

Всю жидкость переводят в колбу или стакан и нейтрализуют крепким аммиаком до нейтральной или слабо щелочной реакции. Затем осторожно прибавляют сначала концентрированной по каплям, а затем 10% CH_3COOH до слабокислой реакции, измеряют объем жидкости и фильтруют ее. В фильтрате определяют ион свинца.

Определение иона свинца. Для определения берут в две колориметрические пробирки 5 мл и 1 мл пробы. Одновременно готовят стандартную шкалу. В ряд колориметрических пробирок вводят 0,05—0,1—0,2 и т. д. до 0,9 мл стандартного раствора нитрата свинца (1 мл его содержит 0,1 мг Pb^{++}). Во всех пробирках шкалы и пробы доводят объем до 5 мл нейтрализованной азотной кислотой¹. В одну пробирку, контрольную, вводят только 5 мл нейтрализованной HNO_3 . Затем во все пробирки прибавляют по одной капле 3% раствора CH_3COONa и 10% раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Взбалтывают. Через 10 минут опять взбалтывают все пробирки и сравнивают пробы со шкалой по мутности. Муть пробы должна точно совпадать с мутью шкалы. Если она оранжево-желтая, то прибавляют в пробирку по каплям аммиак 1 : 1. Если же она зеленее шкалы, то прибавляют 10% уксусную кислоту.

Расчет анализа. Если пробирка с пробой соответствует пробирке шкалы, содержащей 0,05 мг свинца, то количество свинца в 1 м³ исследуемого воздуха вычисляется по следующей формуле:

$$x = \frac{a \cdot v \cdot 1\,000}{b \cdot l},$$

где: x — количество свинца в воздухе в мг/м³;

a — количество свинца в пробирке шкалы, которой соответствует проба;

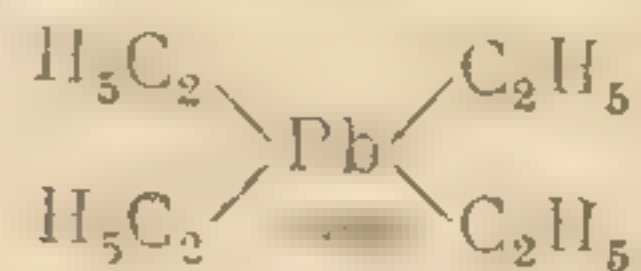
b — объем пробы, взятой для анализа;

v — объем всей пробы;

l — количество литров протянутого воздуха.

¹ 5% раствор HNO_3 нейтрализуется крепким аммиаком до нейтральной или слабо щелочной реакции и смешивается с несколькими каплями концентрированной CH_3COOH до слабокислой реакции (предложено Гинзбург).

ТЕТРАЭТИЛСВИНЕЦ (ТЭС)



Тетраэтилсвинец получил широкое распространение в качестве антидетонатора в тридцатых годах XX столетия. Являясь веществом чрезвычайно ядовитым, сильно летучим и липодорастворимым, тетраэтилсвинец дал многочисленные отравления, вызванные как воздействием его в парообразном состоянии на дыхательные пути и кожу, так и в жидком состоянии при соприкосновении с кожей и попадании в пищеварительный тракт. Отравления тетраэтилсвинцом в нашей стране из года в год неизменно уменьшаются благодаря разъяснительной работе, которая ведется среди лиц, тем или иным путем соприкасающихся с этим веществом. Однако и до сих пор, в связи с широким применением тетраэтилсвинца во многих видах транспорта, возможны случайные отравления им с последующим обращением к судебноследственным органам.

Тетраэтилсвинец — прозрачная, бесцветная жидкость с неприятным, раздражающим запахом. В ничтожно малых концентрациях он имеет приятный фруктовый запах.

Тетраэтилсвинец почти нерастворим в воде, но легко растворяется в целом ряде органических растворителей: керосине, бензине, хлороформе, ароматических углеводородах, ацетоне, эфире, спирте. Очень легко растворяется тетраэтилсвинец в жирах, маслах и липоидах.

Зажженный на воздухе, он горит длинным пламенем с образованием желто-белого дыма, состоящего из мельчайших частичек окиси свинца, вызывающих отравление.

В растворах бензина, бензола также происходит разложение $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ с образованием желтых кристаллов окиси свинца и белых кристаллов производных триэтилсвинца $[\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$.

Тетраэтилсвинец разлагается также под действием солнечных, ультрафиолетовых и рентгеновых лучей. По отношению к температурным воздействиям он мало устойчив. При температуре 135° он начинает уже заметно разлагаться, при дальнейшем повышении температуры разложение происходит весьма бурно, а при 400° — со взрывом.

Из химических свойств ¹ тетраэтилсвинца особенно нужно отметить его отношение к неорганическим кислотам и галоидам. Под действием кислот на холоду или при нагревании и галоидов уже на холоду тетраэтилсвинец разлагается с образованием триэтил- и диэтилпроизводных свинца и затем до неорганических солей свинца.

¹ О химических свойствах тетраэтилсвинца см. подробнее В. В. Коршак, Г. С. Колесников, Тетраэтилсвинец, Л., 1946.

В виде так называемой этиловой или свинцовой жидкости [(содержащей более 50% тетраэтилсвинца (ТЭС)] прибавляется к бензину или керосину, давая «этилированный» бензин или керосин. Для отличия от неэтилированного бензина или керосина этилированные часто окрашиваются в оранжевый, красный или синий цвет путем добавления к ним различных красителей.

Изолирование и открытие тетраэтилсвинца в трупном материале¹. Часть внутренних органов трупа помещают в колбу и немедленно подвергают перегонке с водяным паром. Дистиллят собирают в приемник, содержащий 30 мл насыщенного спиртового раствора пода; приемник соединяют с уловителем, содержащим также насыщенный спиртовой раствор пода. Отгоняют 50—100 мл дистиллята.

Дистиллят после отгонки соединяют с содержимым уловителя, покрывают часовым стеклом и оставляют на 30 минут при комнатной температуре, затем упаривают в фарфоровой чашке на водяной бане досуха. Остаток обрабатывают азотной кислотой (1:2) и вновь упаривают на водяной бане. Сухой кристаллический остаток растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды и раствор исследуют на ион свинца.

1. К капле раствора прибавляют каплю 20% серной кислоты и спирта: при наличии свинца появляется белая муть, растворимая в ацетате аммония и гидроокиси натрия.

2. К нескольким каплям раствора прибавляют раствор хромата калия: желтый осадок или муть (при добавлении бихромата калия необходимо добавление ацетата натрия).

3. К нескольким каплям раствора прибавляют свежей сероводородной воды: появляется черное окрашивание и муть (наблюдение по истечении 1—2 суток при сохранении запаха сероводорода).

Если же сухой остаток после обработки азотной кислотой не имеет ясно видимого кристаллического строения или не заметен для глаза, то его осторожно растворяют в 2—3 каплях кипящего ацетата аммония и полученный раствор исследуют на ион свинца микрокристаллической реакцией образования тройной азотистокислой соли калия, меди и свинца — $K_2CuPb(NO_2)_6$. Для этого помещают на предметное стекло 1—2 капли полученного раствора, смешивают с 1—2 каплями насыщенного раствора ацетата меди и осторожно выпаривают досуха. Остаток растворяют в 2—3 каплях 10% уксусной кислоты и к раствору прибавляют несколько кристаллов нитрита калия. При наличии иона свинца через 5—10 минут по всему полю видны кристаллы тройной азотистокислой соли калия, меди и свинца в виде черных или коричневых (при малых количествах) кубов. При малых количествах иона свинца кристал-

¹ Методическое письмо главного судебно-медицинского эксперта Министерства здравоохранения СССР от 2/III 1949 г. и Труды Государственного научно-исследовательского института судебной медицины, 1949, стр. 215.

лы видны в форме черных кубов только при большом увеличении спустя 20—30 минут, при малом же увеличении видны лишь отдельные группы кристаллов в виде черных точек.

Исследование на тетраэтилсвинец следует производить немедленно по получении объекта. Положительный результат получается при наличии 0,3 мг тетраэтилсвинца в 100 г исследуемого объекта.

В случае отрицательного результата при исследовании на тетраэтилсвинец материал после перегонки с водяным паром необходимо использовать для исследования на летучие соединения свинца. Для этого содержимое колбы после отгонки тетраэтилсвинца помещают в большую фарфоровую чашку и выпаривают досуха на водяной бане. Остаток подвергают разрушению по способу Степанова. Полученную после разрушения и тщательного удаления окислов азота жидкость разбавляют дистиллированной водой в 3 раза и добавляют одну треть объема спирта. Смесь оставляют на сутки при комнатной температуре. После этого жидкость при наличии белого кристаллического остатка (даже очень небольшого) отфильтровывают. Осадок на фильтре промывают 20% серной кислотой и спиртом, а затем растворяют в возможно малом количестве кипящего ацетата аммония. С раствором проводят микрокристаллическую реакцию на ион свинца, как описано выше. Положительный результат получается еще при наличии 0,3 мг неорганического свинца в 100 г исследуемого материала.

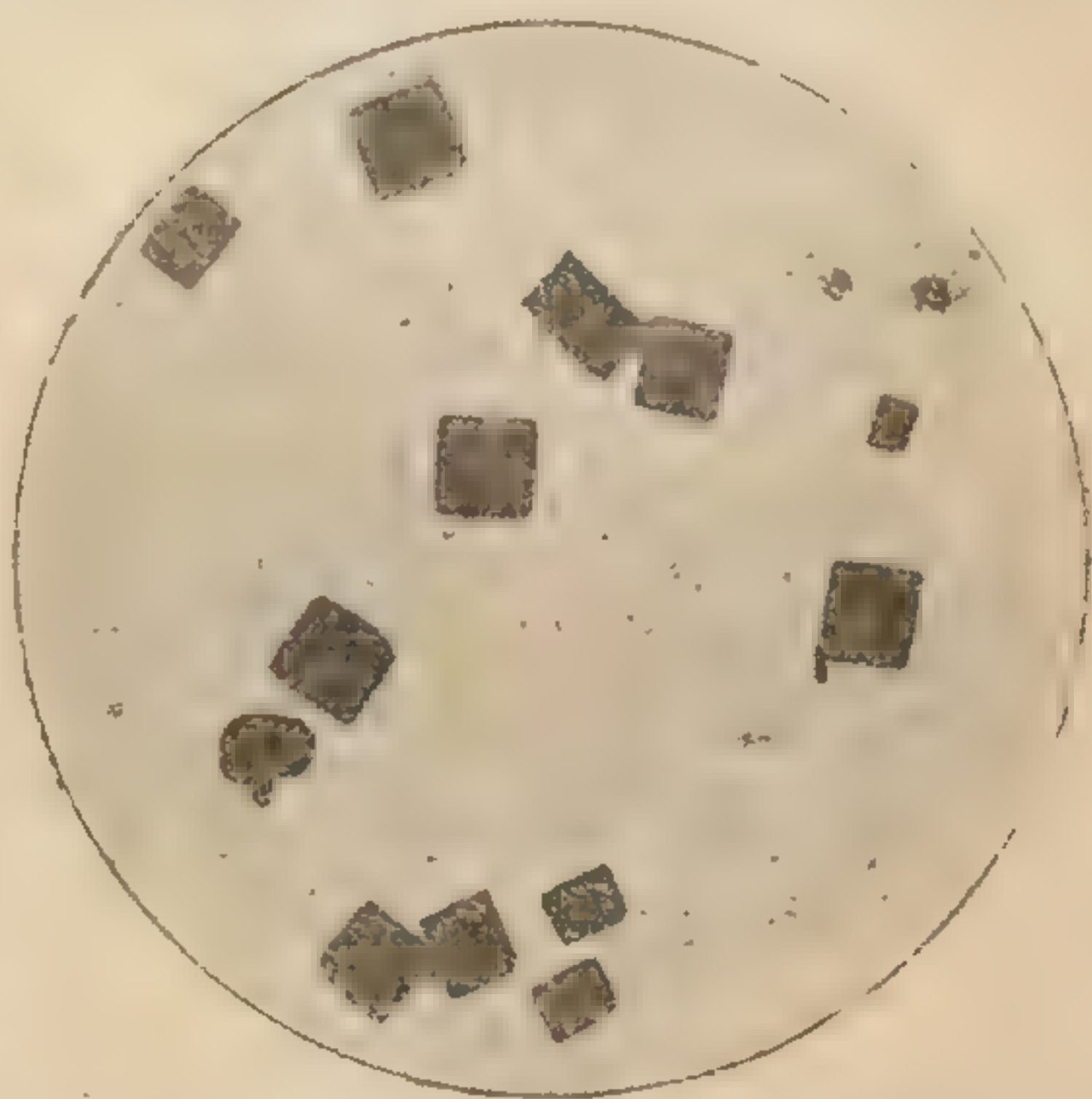


Рис. 15. Кристаллы тройной азотисто-кислой соли калия, меди и свинца.

В трупе тетраэтилсвинец частично разлагается, образуя летучие соединения, однако часть его сохраняется в виде целой молекулы в течение довольно продолжительного времени.

Количественное определение тетраэтилсвинца в трупном материале. Определенная навеска внутренних органов трупа подвергается перегонке с водяным паром. Дистиллят собирают в приемник со спиртовым раствором иода. При количествах тетраэтилсвинца, меньших чем 50 мг на навеску, собирается 100 мл дистиллята. При больших количествах (капли тетраэтилсвинца в дистилляте) отгонка продолжается до полноты изолирования тетраэтилсвинца (описанная выше микрокристаллическая реакция). Дистиллят ко-

личественно перепосыт в фарфоровую чашку. Приемник ополаскивают несколькими миллилитрами спирта, а затем дистиллированной водой и промывные жидкости вливают в ту же фарфоровую чашку. Дистиллят с промывными водами упаривают на водяной бане досуха. Сухой остаток обрабатывают 2—3 мл азотной кислоты (1:2) и жидкость вновь упаривают досуха на водяной бане. Сухой остаток растворяют в нескольких миллилитрах дистиллированной воды и раствор переносят в химический стакан на 100—150 мл. Чашку после этого споласкивают 2—3 мл горячего раствора ацетата аммония и жидкость присоединяют к содержимому стакана. Раствор в стакане доводят до объема 50 мл и нагревают до кипения. К кипящему раствору добавляют 10—30 мл (до полноты осаждения) 0,01 н. бихромата калия, а затем 5—10 мл избытка его. Раствор нагревают в течение 10 минут и после этого оставляют до следующего дня при комнатной температуре. На другой день раствор фильтруют через небольшой фильтр, который промывают теплой дистиллированной водой. Промывные воды присоединяют к фильтрату. Избыток бихромата в фильтрате определяют иодометрически.

При определении летучих соединений свинца во внутренних органах трупа после разрушения органических веществ (см. выше) отфильтрованный осадок сульфата свинца растворяют в горячем ацетате аммония. Фильтр промывают дистиллированной водой и промывные воды присоединяют к фильтрату, который помещают в химический стакан на 100—150 мл. Далее определение иона свинца производится, как описано выше, по избытку бихромата калия.

Этим способом удастся определить до 1 мг тетраэтилсвинца в пробе.

Открытие тетраэтилсвинца, смешанного с растительными объектами. 50—100 г объекта (например, мука, крупа, облитые тетраэтилсвинцом) заливаются хлороформом и оставляются на 2 часа в колбе с притертой пробкой (при комнатной температуре). Через 2 часа через большой складчатый фильтр хлороформ отфильтровывается в стакан, на дне которого помещено около 1 г сухого кристаллического иода. Время от времени стакан с хлороформенным извлечением встряхивается вращательным движением, чтобы дать возможность иоду быстрее растворяться в фильтрате. Объект на фильтре промывается затем 1—2 раза хлороформом, причем промывная жидкость собирается в тот же стакан. Через 15—20—30 минут содержимое стакана переносится в фарфоровую чашку и выпаривается досуха на водяной бане. Сухой остаток разрушается серной кислотой с нитратом аммония, окислы азота удаляются. Жидкость разбавляется в 3 раза водой и смешивается с троекратным объемом спирта.

На другой день осадок $PbSO_4$ отфильтровывается, растворяется в горячем растворе ацетата аммония и исследуется по описанному на стр. 148.

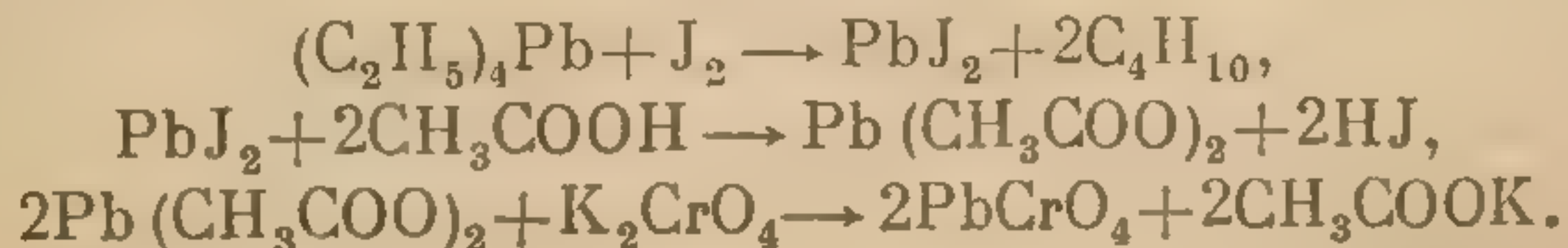
Оп
бензи
перен
досу
творя
отфил
раств
орани
бавля
ка Рв
По
в бенз
гигиен
осадка
нефел
шкало
этилс
стр. 14
Оп
тогда.
раство
режни
нии вв

От
ватель
раство
30—40
Ан
вается
суха. С
натрия
палочк
через ф
натрия
бихром
сравни
При
пробир
0,5 мл
ного ра

Определение тетраэтилсвинца в бензине¹. 20 мл исследуемого бензина смешивают с 20 мл 4% спиртового раствора иода. Смесь переносится в фарфоровую чашку и выпаривается на водяной бане досуха. Остаток растворяется в буферном растворе — 0,5% раствора ацетата натрия в 0,5% растворе уксусной кислоты. Раствор отфильтровывают и с ним проводят реакции на Pb⁺⁺: 1) к части раствора прибавляется 1 капля 5% раствора K₂Cr₂O₇ — желто-оранжевая муть PbCrO₄ или осадок; 2) к части раствора прибавляется 1 мл сероводородной воды. Появляется бурая окраска PbS.

Пользуясь этим методом разрушения молекулы тетраэтилсвинца в бензине, можно производить и количественное определение (для гигиенических целей) ТЭС в бензине, для чего после растворения осадка в буферном растворе свинец количественно определяется нефелометрически, по хромату свинца, пользуясь стандартной шкалой из азотнокислого свинца (см. ниже — определение тетраэтилсвинца в воздухе). См. также подометрическое определение, стр. 149—150.

Определение паров тетраэтилсвинца в воздухе. 1. Принцип метода. Метод основан на разрушении тетраэтилсвинца спиртовым раствором иода, удалении избытка реагента выпариванием, растворении осадка в буферном растворе и нефелометрическом определении выделившегося иона свинца в виде хромата свинца:



Отбор пробы воздуха. Воздух аспирируется через две последовательно соединенные поглотительные склянки с 10 мл спиртового раствора иода в каждом. Скорость аспирации воздуха — 30—40 л в час.

Анализ пробы. Раствор из обеих поглотительных склянок сливается в фарфоровую чашку и выпаривается на водяной бане досуха. Остаток растворяется в 5 мл горячего 0,5% раствора ацетата натрия в уксусной кислоте, тщательно растирается стеклянной палочкой и отфильтровывается в колориметрическую пробирку через фильтр, предварительно смоченный 0,5% раствором ацетата натрия в уксусной кислоте. Далее добавляется 0,1 мл 5% раствора бихромата калия. Степень мутности растворов хромата свинца сравнивают через 10 минут со шкалой стандартов на темном фоне.

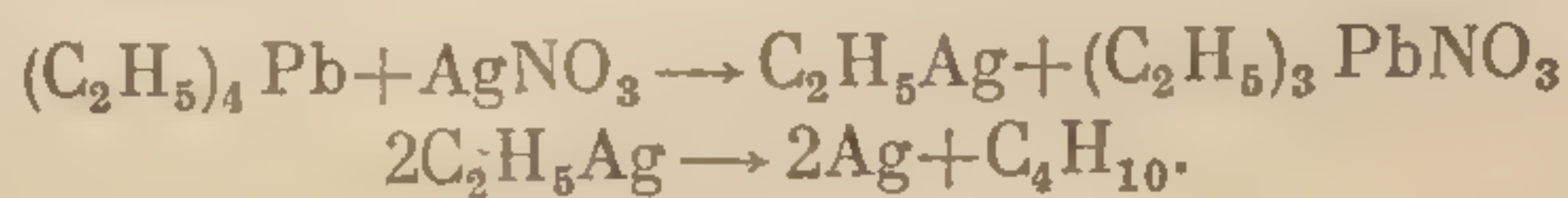
Приготовление шкалы стандартов. В ряд колориметрических пробирок, начиная со второй, наливается 0,1—0,2—0,3—0,4—0,5 мл стандартного раствора азотнокислого свинца (1 мл стандартного раствора содержит 0,1 мг Pb⁺⁺). Объем жидкости во всех про-

¹ Описание открытия и определения принадлежит М. С. Быховской.

бирках доливается до 5 мл 0,5% раствором ацетата натрия в уксусной кислоте. в первую контрольную пробирку также нали-
вается 5 мл этого раствора. Далее во все пробирки шкалы стандар-
тов одновременно с пробой добавляется 0,1 мл бихромата
калия.

Чувствительность метода. Минимально обнаруживаемое ко-
личество свинца по данному методу составляет 0,01 мг, что соот-
ветствует 0,0156 мг тетраэтилсвинца.

II. Метод основан на колориметрическом определении коллоид-
ного серебра, образующегося в результате реакции тетраэтилсвин-
ца с азотнокислым серебром по уравнению:



Отбор пробы воздуха. Поглощение паров тетраэтилсвинца из
воздуха производят в два последовательно соединенных погло-
тителя, содержащих по 10 мл этилового спирта в каждом. Ско-
рость аспирации воздуха — 40 л в час. При употреблении погло-
тителей с пористыми пластинками скорость может быть увеличена
до 60 л в час.

Анализ пробы. Для анализа по 5 мл пробы из каждого поглоти-
теля в отдельности вносят в колориметрические пробирки, сюда же
прибавляют по 0,5 мл 1% раствора нитрата серебра и взбалты-
вают. При наличии тетраэтилсвинца в пробе раствор окрашивается
в желтовато-коричневый цвет. Через 10 минут окрашенные рас-
творы сравнивают со шкалой стандартов, приготовленной из тет-
раэтилсвинца.

Приготовление шкалы стандартов. Параллельно с анализом
пробы готовится шкала стандартов следующим образом: в ряд ко-
лориметрических пробирок, начиная со второй, вносят в по-
рядке последовательности 0,1—0,2—0,3—0,4—0,5—0,6—0,7—0,8—
0,9—1 мл стандартного раствора тетраэтилсвинца с содержа-
нием 0,1 мг его в 1 мл.

Объем жидкости во всех пробирках доводят этиловым спиртом
до 5 мл. В первую, так называемую контрольную, пробирку (сле-
пой опыт) наливают 5 мл этилового спирта. Затем одновре-
менно с пробами прибавляют по 0,5 мл 1% раствора нитрата се-
ребра.

Стандартный раствор наливают из микробюретки или пипет-
кой, снабженной специальной насадкой, позволяющей при помощи
имеющейся на ней резиновой груши засасывать раствор тетра-
этилсвинца в пипетку.

Минимально обнаруживаемое количество тетраэтилсвинца
составляет 0,01 мг в объеме 5 мл.

Специфичность реакции. Метод специфичен в присутствии па-
ров бензина, керосина, хлористого и бромистого этила, этил-
ацетата, а также окиси углерода. Сероводород мешает этой реак-

пии, а поэтому при определении тетраэтилсвинца в присутствии сероводорода необходимо впереди поглотителей с этиловым спиртом поставить трубку, наполненную ватой, предварительно пропитанной насыщенным раствором ацетата свинца и высушенной.

Вата для поглощения сероводорода пропитывается насыщенным раствором ацетата свинца, подщелоченного аммиаком. Пропитанная вата сушится в сушильном шкафу при температуре 80—90°.

Расчет.

$$\text{ТЭС мг/л} = \frac{a \cdot b \cdot 2}{A},$$

где:

a — количество миллилитров стандартного раствора в пробирке шкалы, подходящей к пробе;

b — количество миллиграммов тетраэтилсвинца в 1 мл стандартного раствора;

A — объем воздуха, взятого для анализа, в литрах;

2 — коэффициент для перерасчета на весь объем растворителя в пробе.

БАРИЙ

Реакции. 1. К 1 капле (или нескольким) испытуемой жидкости прибавляют *разведенной серной кислоты*. Образующийся осадок или муть *не растворяется от едкого натра и от ацетата аммония и не чернеет от сероводородной воды*.

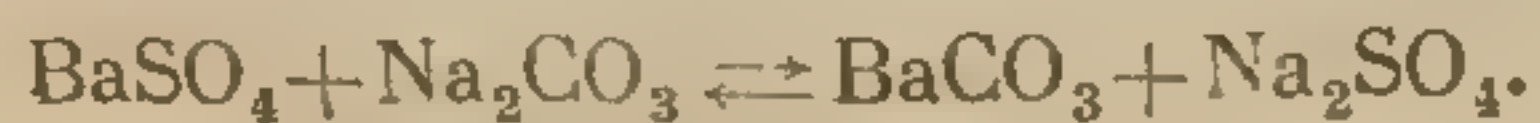
2. *Бихромат* калия дает желтый осадок, *нерастворимый в едком натре*.

3. Раствор сульфата стронция *дает осадок*.

4. Раствор сульфата кальция *дает осадок*.

5. При внесении раствора на платиновой проволочке в *бесцветное* пламя происходит окрашивание его в *зеленый цвет*.

При разрушении соляной кислотой и бертолетовой солью может осесть (при недостатке сульфатов) в виде сульфата бария лишь часть бария, поэтому в дальнейшем фильтрат обрабатывают серной кислотой. Осадок отфильтровывают и сплавлением с карбонатом и нитратом натрия переводят барий в карбонат. Сплав обрабатывают малым количеством воды, переносят на фильтр, промывают остаток на фильтре *насыщенным* раствором соды, затем, когда промывная жидкость перестает давать реакцию на ион сульфата, промывают дистиллированной водой и растворяют остаток при помощи разведенной соляной кислоты. Обработка насыщенным раствором Na_2CO_3 производится для предупреждения обратной реакции:



Количественное определение. Для количественного определения осадок сульфата бария прокалывают с нитратом аммония для удаления следов органических веществ и взвешивают.

Только определяемый этим путем барий имеет токсикологическое значение, так как следы бария распространены в природе.

Токсикологическое значение. Соли бария, преимущественно карбонат бария, применяются в качестве отравы для мышей; в связи с этим они были причиной отравления людей ^{1,2}.

Сульфат бария *не ядовит* вследствие своей нерастворимости в жидкостях организма; он дается в больших дозах внутрь при просвечивании желудка и кишечника — при рентгеноскопии и рентгенографии.

Смешение с карбонатом бария, а также неполное удаление растворимых в воде солей (хлористой, азотнокислой и углекислой) бария служило причиной смертельных отравлений.

Испытание сульфата бария на растворимые в воде и соляной кислоте соли бария. (Это исследование не исключает исследования на мышьяк, присутствие которого возможно в $BaSO_4$.)

Сульфат бария в *наибольшем количестве*, в котором он будет применяться, например, 100 г ³, обрабатывают 100 мл горячей дистиллированной воды, отфильтровывают жидкость при помощи воронки с пористым дном и водяного насоса ⁴. Операцию повторяют 3 раза. Жидкости сливают, профильтровывают и выпаривают досуха, остаток растворяют в нескольких миллилитрах воды (при следах остатка — в нескольких каплях) и производят реакции на барий. Далее промытый водой сульфат бария обрабатывают разведенной HCl (5%), поступая вышеописанным образом, и исследуют на барий солянокислый раствор.

В водной и солянокислой вытяжке определяют количество бария, переводя его в сульфат бария и взвешивая.

¹ В судебнохимическом отделении Государственного научно-исследовательского института судебной медицины зарегистрирован случай отравления лошади порошком, данным ветеринарным врачом, под названием «гипосульфит». Порошок применялся для мытья лошади при чесотке и по анализу в судебнохимическом отделении оказался состоящим в одной пробе из 47% хлорида бария и 1% гипосульфита натрия; в другой пробе — из 56% хлорида бария и 41% гипосульфита, отчасти подвергшихся обменному разложению.

² Такой случай имел место в Москве.

³ Часто при таком исследовании берут несколько граммов $BaSO_4$ (например, 5 г) и в них не находят растворимых солей или находят следы. Между тем применение в рентгенологии больших количеств $BaSO_4$ повлечет введение в организм уже значительного количества растворимых солей.

Исследование больших количеств вполне возможно и потому, что препарат при исследовании не теряется, а после промывания соляной кислотой снова промывается водой до нейтральной реакции, высушивается и возвращается для употребления.

⁴ Можно отфильтровать и через обыкновенный фильтр, но это менее удобно — необходимо более продолжительное промывание.

(ПОС

(см

Ж

ничес
нее т
для
при
конеч
и нас
лений
окисл
кость
ния
ки, см
к отв
требу
ния
сколь
на пр
леза,
сто в

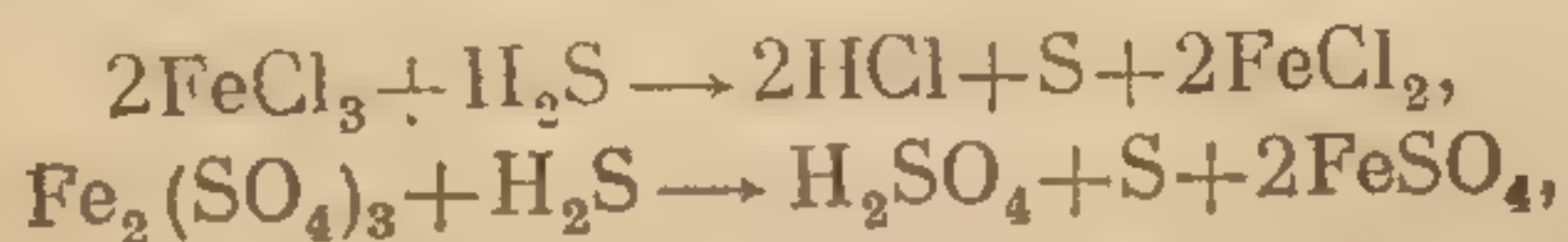
а так
яка и

Спу
серово
и высу
ляют
серово
на 24

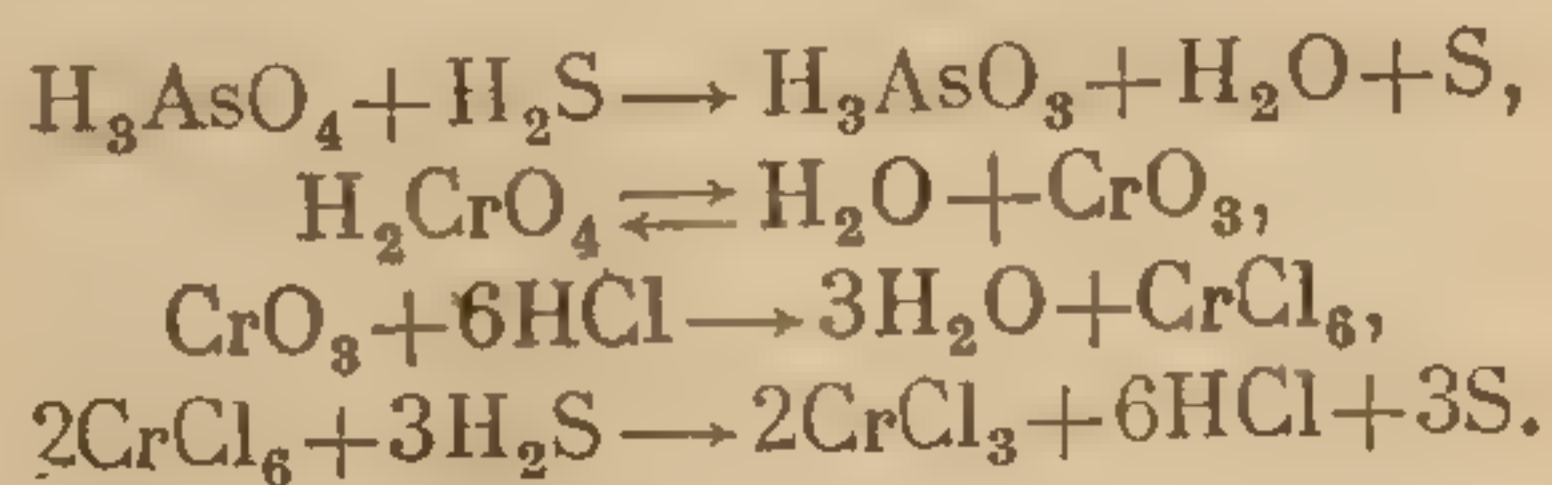
¹ В
нием се
только

**ОБРАБОТКА СЕРОВОДОРОДОМ ФИЛЬТРАТА (I)
ПО РАЗРУШЕНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
(ПОСЛЕ ОТФИЛЬТРОВЫВАНИЯ ОСАДКА AgCl , PbSO_4 и BaSO_4)**
(см. схему судебнохимического исследования, стр. 202—203)

Жидкость, нагретую до $40-50^\circ$, помещают в толстостенную коническую колбу, закрытую пробкой с двумя проходящими через нее трубками. Из них одна доходит почти до дна колбы и служит для пропуска сероводорода, другая — подвижная: вначале, при пропуске сероводорода до вытеснения воздуха из прибора, конец ее находится над жидкостью, затем опускается в жидкость, и насыщение сероводородом идет при несколько повышенном давлении и без доступа воздуха. Сероводород при этом защищается от окисления кислородом воздуха: $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{S}_2$. Через жидкость пропускают очищенный сероводород до *полного насыщения* (в насыщении жидкости убеждаются при помощи бумажки, смоченной уксуснокислым свинцом и высушенной, поднося ее к отверстию колбы спустя час *по прекращении пропускания*), что требует сравнительно длительного времени (например, для насыщения жидкости из 200—300 г внутренних органов требуется несколько часов). Это обуславливается потреблением сероводорода на процессы восстановления, преимущественно солей *окиси железа*, всегда присутствующих во внутренних органах трупов и часто в других объектах исследования:



а также содержащихся иногда пентавалентных соединений мышьяка и сурьмы, хромовой кислоты и т. д.:



Спустя сутки убеждаются в *сохранении состояния насыщения* сероводородом при помощи бумажки, смоченной ацетатом свинца и высушенной, поднося ее к отверстию колбы. Жидкость разбавляют вдвое дистиллированной водой (при отсутствии свободного сероводорода жидкость снова им насыщают) и оставляют опять на 24 часа.

¹ В нагретой жидкости быстро идут процессы восстановления под влиянием сероводорода $\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3$; $\text{FeCl}_3 \rightarrow \text{FeCl}_2$ и т. д., после чего только и начинается осаждение сернистых соединений.

Далее осадок отфильтровывают через небольшой *глазкий* фильтр из *плотной* бумаги. промывают осадок сначала сероводородной водой, затем дистиллированной водой до нейтральной реакции. Этот второй осадок обыкновенно обозначают цифрой II.

Фильтрат от осадка II почти вдвое разбавляют водой, нагревают до 50° и снова осаждают сероводородом. В случае появления осадка его обрабатывают, как осадок II, и присоединяют к последнему.

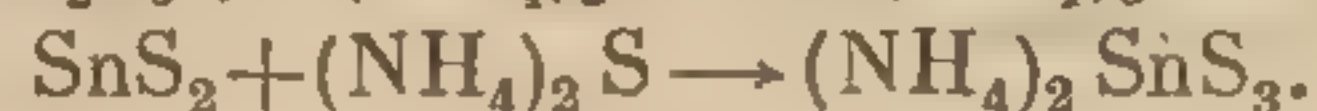
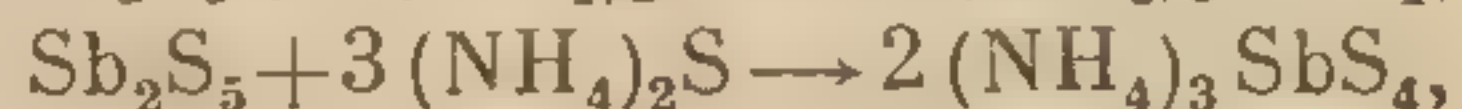
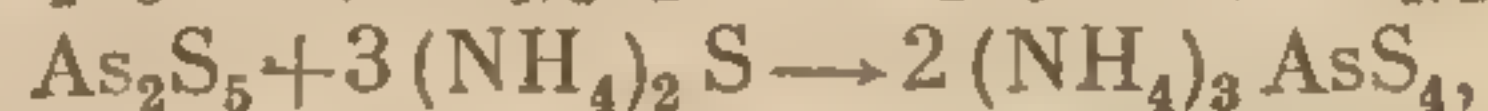
Фильтраты после второго осаждения сероводородом оставляют для открытия металлов группы *сернистого* аммония (преимущественно цинка, марганца и хрома).

ОБРАБОТКА ОСАДКА СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ (II)

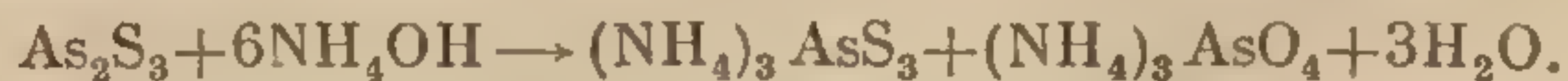
(см. схему на стр. 202—203)

Осадок II, не снимая с фильтра, обрабатывают смесью *многосернистого аммония и концентрированного раствора аммиака*, профильтровывая жидкость в соответствующего размера фарфоровую чашку. Для более продолжительного действия смеси *многосернистого аммония и аммиака* фильтрование замедляют, вводя в трубку воронки свернутую цилиндром фильтровальную бумагу. Когда пройдет первая порция извлечения, ее снова переливают в воронку. Затем 2—3 раза воронку снова наполняют смесью растворов *многосернистого аммония и аммиака*.

При этом в раствор переходят сернистые соединения *мышьяка, сурьмы и олова* вместе с осажденными сероводородом органическими веществами (при разрушении хлором):



Мышьяк переходит отчасти в виде кислородной соли:



В остатке на фильтре могут быть все остальные металлы, осаждаемые сероводородом: серебро (при разрушении серной кислотой), свинец, висмут, ртуть и медь (речь идет о металлах, имеющих токсикологическое значение) — осадок III. О наличии их будет свидетельствовать *черный цвет* осадка или хотя бы *черно-серый* налет на белой бумаге фильтра.

При отсутствии сернистых металлов на фильтре остается *совершенно белый* налет или даже осадок серы.

Фильтрат III аммиачно-сернистого извлечения (от осадка II) подвергают обработке для открытия мышьяка, сурьмы и олова

ОБРАБОТКА АММИАЧНО-СЕРНИСТОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ (ФИЛЬТРАТА III ОТ ОСАДКА II) (см. схему на стр. 202—203)

Жидкость выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане досуха, остаток обрабатывают *концентрированной азотной кислотой* (кислоту нужно брать наибольшей концентрации, лучше всего дымящую, удельного веса 1,5) и снова выпаривают.

В зависимости от цвета осадка операцию повторяют 1—2 раза. При этом получается небольшой *бледножелтый остаток*. Остаток смешивают с сухой Na_2CO_3 для перевода образовавшихся кислот (преимущественно мышьяковой) в соли натрия, смачивают малым количеством воды, хорошо смешивают фарфоровым шпателем и снова высушивают. Остаток стирают с *сухой смесью* равных количеств карбоната и нитрата натрия (остаток должен совершенно отстать от фарфора).

В объемистый тигель (в 30—50 мл) вносят немного натриевой селитры, расплавляют, поддерживая лишь слабое нагревание (держат дно тигля высоко над пламенем горелки), не позволяющее только застывать сплав. При помощи фарфорового шпателя или ложечки вносят в тигель небольшими порциями приготовленную, как выше описано, сухую смесь, не допуская (во избежание разбрызгивания) ярких вспышек оставшихся органических веществ.

Быстрое прибавление, образование угля вследствие скопления органического вещества могут вести к восстановлению заметных количеств мышьяковой соли в улетучивающийся *металлический мышьяк*. Поэтому каждую новую порцию (крупинку) можно добавлять тогда, когда сплав будет совершенно белым.

При больших количествах мышьяка, даже при *осторожном* добавлении, ощущается чесночный запах окисляющихся паров мышьяка, но такие количества его лежат вне возможностей количественного определения.

Расплавленная смесь иногда имеет черный цвет, несмотря на полное сгорание угля. При охлаждении сплава *черный осадок* опускается на дно. Это бывает при наличии *меди* в исследуемом объекте вследствие заметного растворения сернистой меди CuS в многосернистом аммонии.

Сплав может содержать *мышьяк* в виде мышьяковонатриевой соли (Na_3AsO_4), *сурьму* в виде метасурьмянатриевой соли (NaSbO_3), *олово* в виде оловяннонатриевой соли (Na_2SnO_3) и *медь* в виде окиси CuO (получается из CuCO_3 , образующейся при сплавлении).

Сплав обрабатывают горячей дистиллированной водой, причем Na_3AsO_4 растворяется, давая прозрачный раствор. В присутствии сурьмы и олова получается белый осадок или муть, а при наличии меди получается черная окись меди.

Жидкость вместе с осадком помещают в маленькую коническую колбочку и пропускают угольный ангидрид до насыщения: при наличии олова происходит выделение оловянной кислоты.

Описанная операция необходима, так как Na_2SnO_3 совершенно нерастворим в присутствии натриевых солей, но растворяется в чистой воде (что и было бы при промывании).

Далее осадок, если он есть, отфильтровывают (осадок VII) (см. схема на стр. 203). Фильтрат от осадка VII, в котором может содержаться мышьяк, помещают в небольшую фарфоровую чашку, ополаскивая колбочку и сливая раствор в чашку, осторожно добавляют во избежание разбрызгивания (вследствие образования CO_2 из Na_2CO_3 и N_2O_3 и продуктов его разложения из HNO_3) избыток разведенной серной кислоты. Раствор для освобождения от азотной кислоты нагревают на пламени с сеткой до полного удаления воды и начала выделения тяжелых паров серной кислоты, поднимающихся с поверхности жидкости ¹.

Каплю жидкости (по прибавлении капли воды и охлаждении) смешивают с раствором *дифениламина* в концентрированной серной кислоте. При полном удалении азотной кислоты не будет наблюдаться помутнения. При наличии последнего жидкость по охлаждении смешивают с водой и снова нагревают. Операцию повторяют до полного удаления HNO_3 , что имеет очень существенное значение для дальнейшего исследования в аппарате Марша. Далее жидкость разбавляют пятикратным или, если раствор при охлаждении закристаллизовывается, еще большим объемом воды.

При наличии осадка VII его переносят на часовое стекло, растворяют в концентрированной соляной кислоте и в растворе открывают сурьму, олово и при наличии черного осадка — медь (большая часть меди будет в осадке III — см. стр. 191).

МЫШЬЯК

Общий ход открытия. Для основного испытания на мышьяк служит способ Марша с внесенными в него изменениями ².

Способ Марша является единственно допустимым для судебно-химических исследований, так как при нем возможна проверка полученного результата. Образование в трубке аппарата Марша серобурого налета еще не является окончательным доказательством наличия мышьяка (разложение углеводородов — образование копоти — может вести к появлению слабых налетов). Окончательным доказательством является переведение серобурого налета мышьяка путем окисления в *белый налет мышьяковистого ангидрида*, имеющего под микроскопом характерный кристаллический вид (стр. 162). Это упускается из виду некоторыми судебными химиками (даже при инструктировании молодых товарищей), предлагающими пользоваться вместо способа Марша потемнением или

¹ Удаление остатков азотной и азотистой кислоты возможно также по описанному на стр. 134 (сноска).

² Более полное и точное название этого способа — способ Марша-Либиха (G. Lockemann, Ztschr. für angewandte Chemie, 18, 416, 1905) или Марша-Либиха-Берцелиуса (Baumert, Lehrbuch der gerichtlichen Chemie, 2 Aufl., 1, 71).

пожелтением бумажек, смоченных раствором нитрата серебра, хлорида или бромида ртути, что не дает возможности проверки и потому не является вполне объективным доказательством.

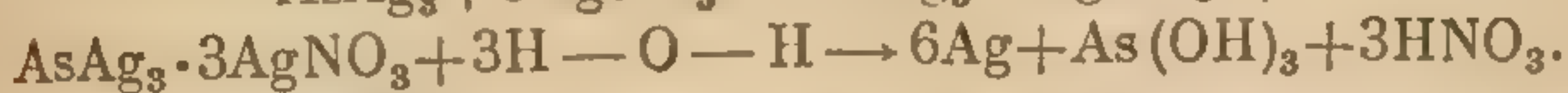
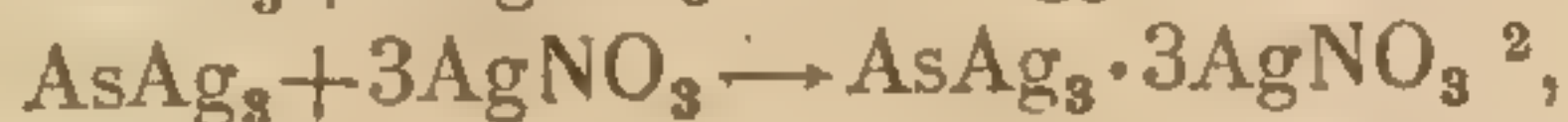
Принцип способа. Мышьяковая кислота, получающаяся при предыдущей обработке объекта исследования, содержащего мышьяк, восстанавливается водородом в момент выделения мышьяковистый водород — AsH_3 :



Открытие H_3As . 1. Смесь водорода и H_3As зажигают¹: при больших количествах мышьяка получается синеватое пламя, ощущается чесночный запах, а при внесении в пламя холодных фарфоровых предметов на них образуются серобурые пятна металлического мышьяка [и твердого мышьяковистого водорода $(\text{AsH}_3)_n$].

2. Смесь водорода и H_3As пропускают через накалившуюся в одном месте трубку: позади накалившейся части трубки получается серобурий налет металлического мышьяка (и твердого мышьяковистого водорода) вследствие разложения: $2\text{AsH}_3 \rightarrow 2\text{As} + 3\text{H}_2$.

3. Мышьяковистый водород пропускают в разведенный раствор нитрата серебра: получается почернение вследствие восстановления металлического серебра:



Воспроизведение. Колбу в 100 мл закрывают корковой пробкой с двумя³ отверстиями. Через одно отверстие проходит капельная воронка, через другое — трубка, согнутая под прямым углом, соединенная с U-образной или прямой хлоркальцевой трубкой. С последней соединяется восстановительная трубка при помощи черного каучука в стык. Восстановительная трубка готовится из тугоплавкого стекла; в одном или нескольких местах она имеет значительные сужения (например, до 1,5 мм при внутреннем диаметре трубки в 4 мм), конец ее вытягивается в острей, согнутое почти под прямым углом. Перед сужением в местах для накаливания трубка обертывается медной сеткой для равномерного нагревания.

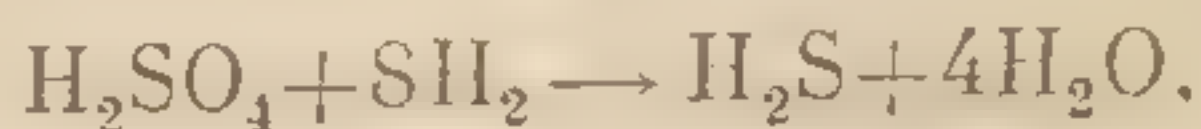
Весьма целесообразно пользоваться для получения AsH_3 колбочкой с притертой пробкой, без резиновых соединительных частей, подобно изображенной на рис. 16, принятой в судебно-химическом отделении Государственного научно-исследовательского института судебной медицины.

¹ Первоначальный прием Марша — см. James Marsch, New Philos. Journ., 21, 229, Edinburgh, 1836; Liebig's Annalen, 23, 207, 1837.

² В насыщенном растворе AgNO_3 (в присутствии твердой соли) это соединение желтого цвета может быть получено.

³ Иногда делают и третье отверстие с сифонной трубкой, доходящей до дна колбы, для удаления части жидкости во время работы.

Реакционную колбу ставят для охлаждения в чашку или кристаллизатор с холодной водой или льдом, так как при повышении температуры может идти восстановление H_2SO_4 :



что понижает чувствительность реакции.

В колбу помещают 10 г купрированного судебнохимически чистого цинка. Чистый цинк плохо реагирует с кислотами, потому его куприруют, погружая на одну минуту в 0,5% раствор сульфата меди, и хорошо промывают водой¹. Приливают прибли-

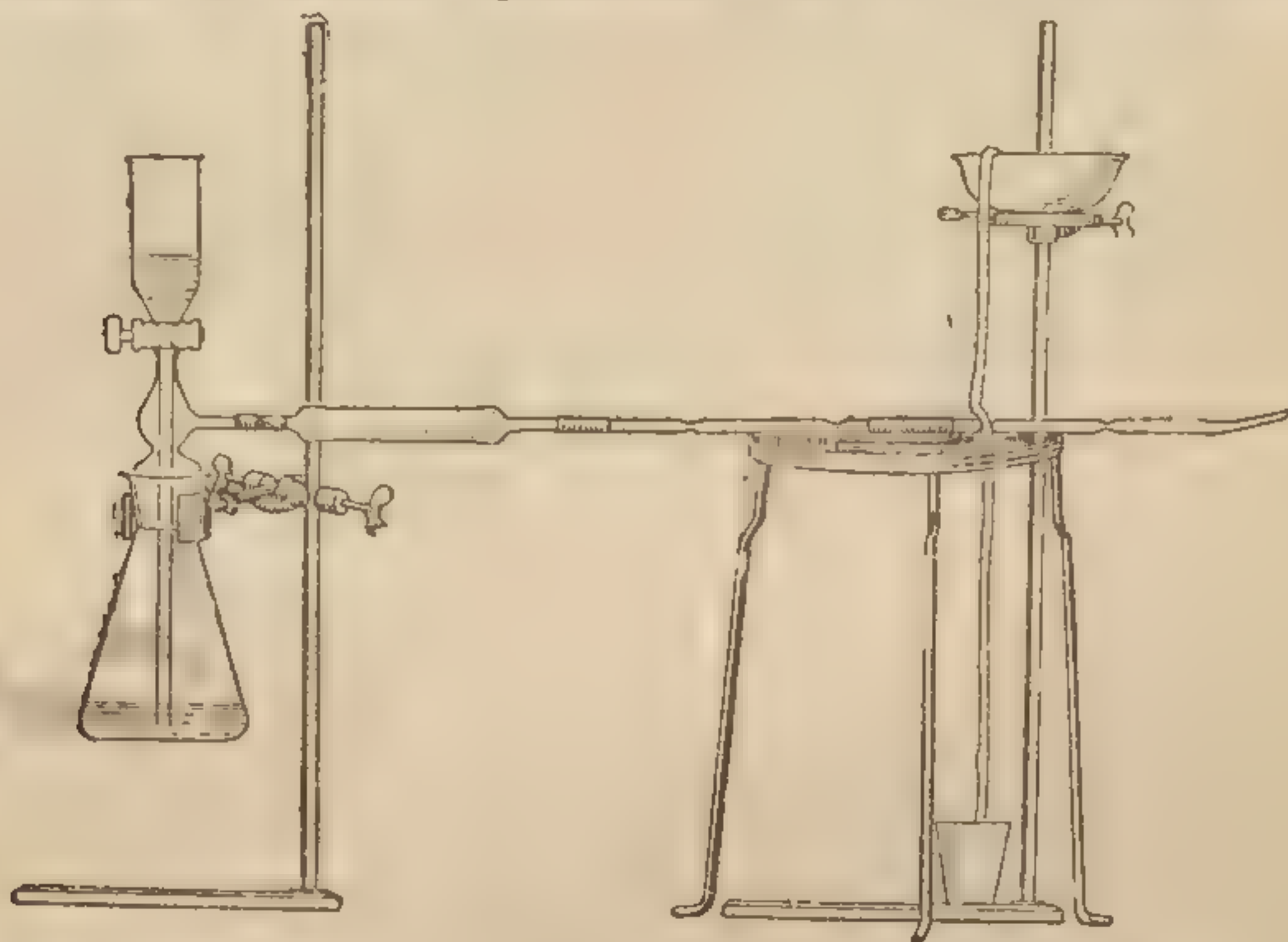


Рис. 16. Аппарат Марша (судебнохимического отделения ГНИИСМ).

зительно 20 мл разведенной судебнохимически чистой серной кислоты 1 : 10 или 1 : 8 по объему (при большей концентрации легче идет восстановление H_2SO_4 в H_2S).

Затем, чтобы убедиться в вытеснении воздуха из прибора, через 15—20 минут над вытянутым концом восстановительной трубки помещают опрокинутую узкую пробирку. По вытеснении из нее воздуха водородом ее снимают, закрывают пальцем, относят от аппарата и зажигают; при вытеснении воздуха водород вспыхивает без треска (взрыва).

Тогда водород, выходящий из прибора, зажигают и накаливают восстановительную трубку перед суженными местами до слабо красного каления. Нагревание удобно вести горелкой Теклю с щелевидной насадкой. Для охлаждения суженные места обертывают фитилем из гигроскопической ваты, верхний конец которого

¹ Добавление катализаторов, как H_2PtCl_6 , CuSO_4 , во время операции понижает чувствительность реакции и даже может при больших количествах прекратить образование AsH_3 (медь). О вреде больших количеств меди см. К. Б. Хаит, Лабораторная практика, № 2, 22, 1939.

опускается в чашечку с водой, а нижний — в стакан для стекания жидкости.

Спустя один час ¹, подложив под трубку белую бумагу, наблюдают, не появится ли буроватосерый налет в суженных и охлаждаемых местах восстановительной трубки.

При *отсутствии* налета можно приступить и к испытанию, постепенно приливая через капельную воронку подготовленную для последования на мышьяк жидкость. Сначала, отставив горелку от накаливаемой части трубки, смотрят, нет ли окрашивания пламени в характерный для мышьяка синеватый цвет, и отмечают, не ощущается ли чесночный запах. Затем в пламя вносят крышечки от фарфоровых тиглей или наружную поверхность фарфоровой чашки, в которую для охлаждения налита вода (пластинки из необожженной глины для этого негодны). При больших количествах мышьяка (несколько миллиграммов) получаются характерные буроватосерые металлические блестящие налеты (металлического мышьяка и твердого мышьяковистого водорода). Далее при *отсутствии* налета на фарфоре, а также для получения налетов, представляемых в качестве вещественного доказательства, восстановительную трубку снова накаливают перед суженным местом. При *отсутствии* быстрого образования налетов опыт продолжают в течение часа и наблюдают образование налетов в суженных местах трубки.

Затем, повернув восстановительную трубку (на 180°), вытянутый конец ее опускают в колбочку с 2—5 % раствором нитрата серебра, слабо подщелоченным аммиаком, и наблюдают почернение вследствие выделения металлического серебра. Аммиак нужен здесь для связывания азотной кислоты, образующейся при восстановлении:



Второе и третье испытания отличаются большей чувствительностью, дающей возможность открывать десятые доли миллиграмма ² — граница, которая и важна для судебнохимического анализа, так как дальнейшее повышение чувствительности повлекло бы открытие следов мышьяка, находящихся почти всюду (см. Токсикологическое значение мышьяка, стр. 170). Достаточно указать на распространение следов мышьяка дымом от сжигания каменного угля и на применение соединений мышьяка для борьбы с вредителями в сельском хозяйстве.

¹ При ослаблении тока водорода понемногу добавляют разведенной (как выше указано) серной кислоты. Иногда наблюдение производят через полчаса; пробу с испытуемой жидкостью тогда нужно производить также в течение получаса.

² Способ Марша сам по себе в описанной форме дает возможность открывать тысячные доли миллиграмма, но предыдущее осаждение сероводородом ограничивает чувствительность нашего судебнохимического испытания на мышьяк. Гадамер указывает, что при осаждении сероводородом на каждые 100 мл раствора в нем остается 0,01 мг мышьяка.

Для проверки целесообразно оставшуюся от испытаний по Маршу часть жидкости подвергнуть снова действию тока сероводорода и получить желтый осадок сульфида мышьяка.

Проверке подвергаются и налеты металлического мышьяка.

Восстановительную трубку отделяют от прибора и, держа наискось, осторожно нагревают место налета; мышьяк возгоняется в токе воздуха, осаждаясь в холодной части ее в виде белого налета мышьяковистого ангидрида ($4\text{As} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{As}_2\text{O}_3$), причем у верхнего конца трубки ощущается его чесночный запах.

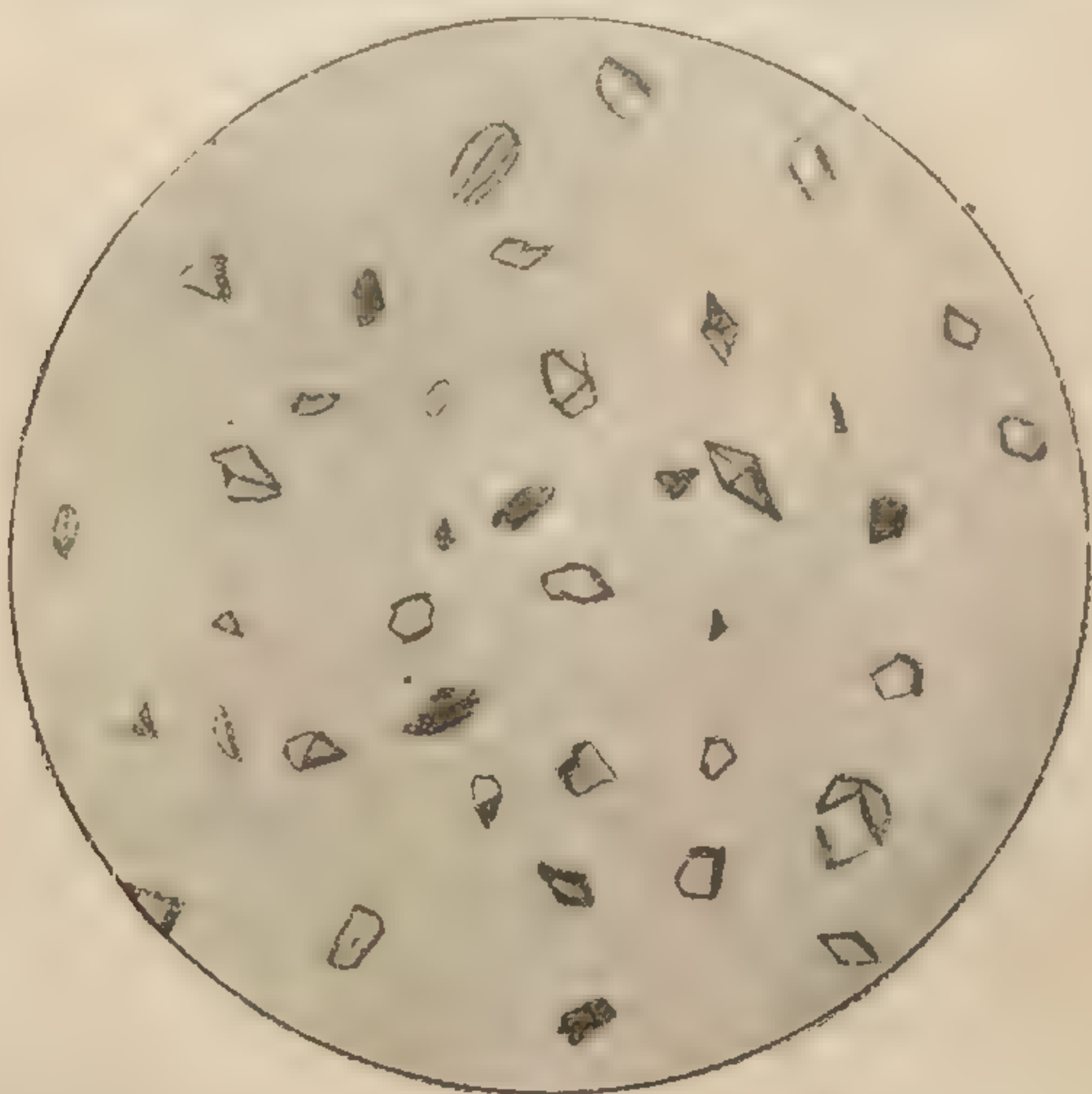


Рис. 17. Налет As_2O_3 в трубке Марша.

Под микроскопом и даже под лупой видно кристаллическое строение белого налета — октаэдры и тетраэдры (рис. 17).

Особенно наглядным и доказательным является приложение к делу микрофотограммы этого налета.

При пропускании сухого сероводорода через трубку белый налет принимает *желтый* цвет, переходя в сульфид мышьяка (As_2S_3).

Желтый налет не изменяется при пропускании хлористого водорода.

Налеты металлического мышьяка, мышьяковистого ангидрида и сульфида мышьяка в запаянных отрезках трубок могут быть представлены в качестве вещественного доказательства.

Микрокристаллические реакции открытия мышьяка¹. В тех случаях, когда налет As_2O_3 в трубке Марша не имеет ясно выражен-

¹ А. Н. Крылова, Научно-исследовательский институт судебной медицины, 1949.

ного кристаллического строения или мышьяковое зеркало отлагается в таких незначительных количествах, что получить после возгонки хороший палет As_2O_3 трудно, поступают следующим образом: палет As_2O_3 , или металлического мышьяка, растворяют в 2—3 каплях 50% HNO_3 и переносят на предметное стекло. Раствор осторожно упаривают досуха. Сухой остаток растворяют в 1—2 каплях 10% HCl и к раствору прибавляют 1—2 кристалла CsCl , а затем через некоторое время, если никакого осадка не появилось (отсутствие иона сурьмы), добавляют несколько кристаллов KJ ;

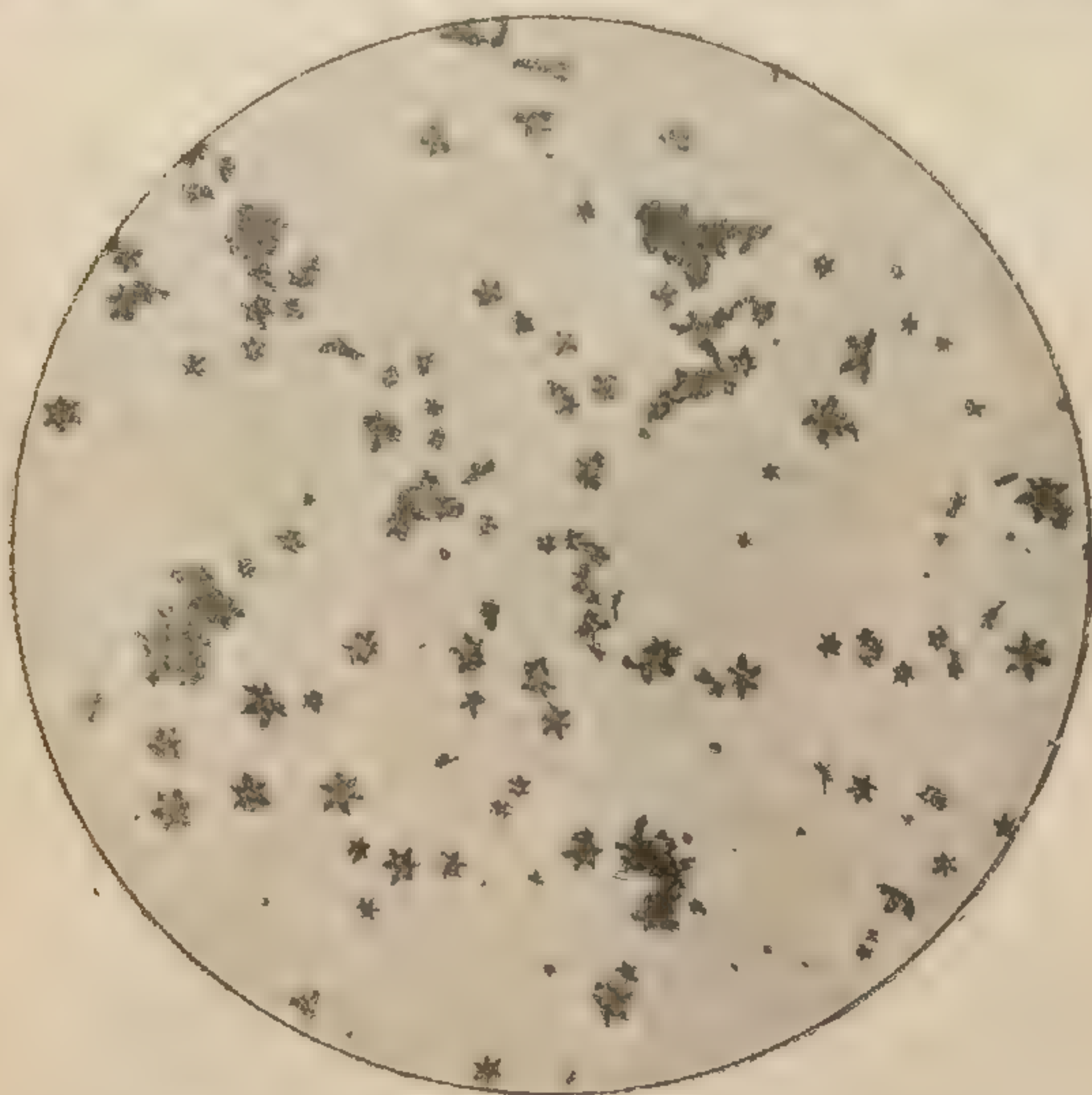


Рис. 18. Кристаллы $\text{Cs}_2\text{AsJ}_5 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$.

при наличии мышьяка выпадает яркокрасный осадок — $\text{Cs}_2\text{AsJ}_5 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, имеющий под микроскопом вид правильных шестисторонних звездочек и шестиугольников (рис. 18). Кристаллы $\text{Cs}_2\text{SbJ}_5 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ по своему виду напоминают $\text{Cs}_2\text{AsJ}_5 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (рис. 19). Для отличия мышьяка от сурьмы тогда могут служить следующие реакции: 1) в присутствии свободной соляной кислоты мышьяк не дает кристаллического осадка с CsCl в то время как сурьма дает характерный кристаллический осадок (рис. 20); 2) при действии пиридина на красный осадок $\text{Cs}_2\text{AsJ}_5 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ последний растворяется, а по краям капли образуются зеленовато-желтые игольчатые кристаллы (рис. 21). В случае сурьмы кристаллы $\text{Cs}_2\text{SbJ}_5 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ теряют окраску, но сохраняют форму (рис. 22). Открываемый минимум для мышьяка 0,01 γ при предельном разведении 1 : 1 000 000. При исследовании в аппарате Марша этой реакцией обнаруживается еще 1 γ мышьяка.

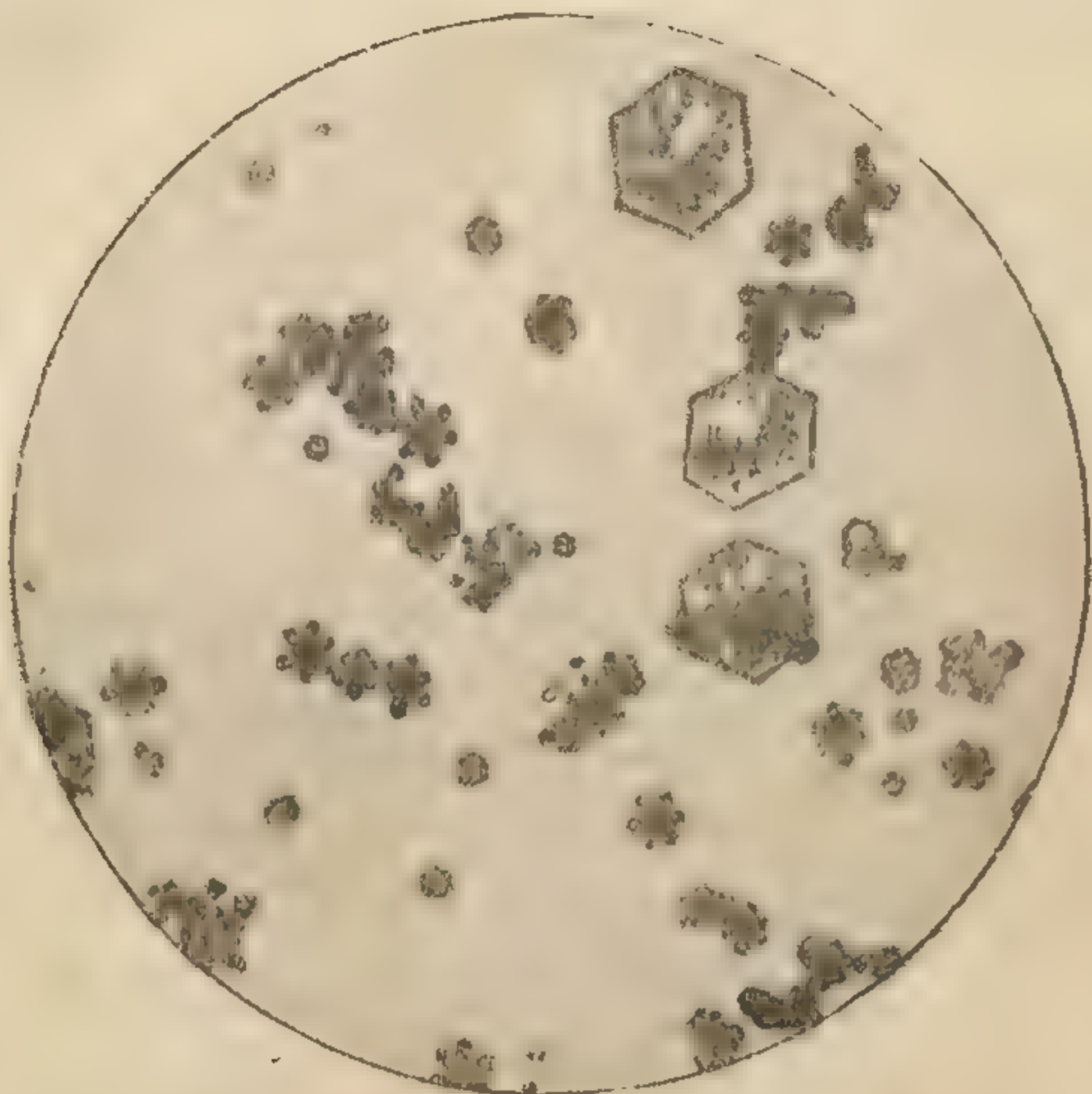


Рис. 19. Кристаллы $\text{Cs}_3\text{SbJ}_6 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$.

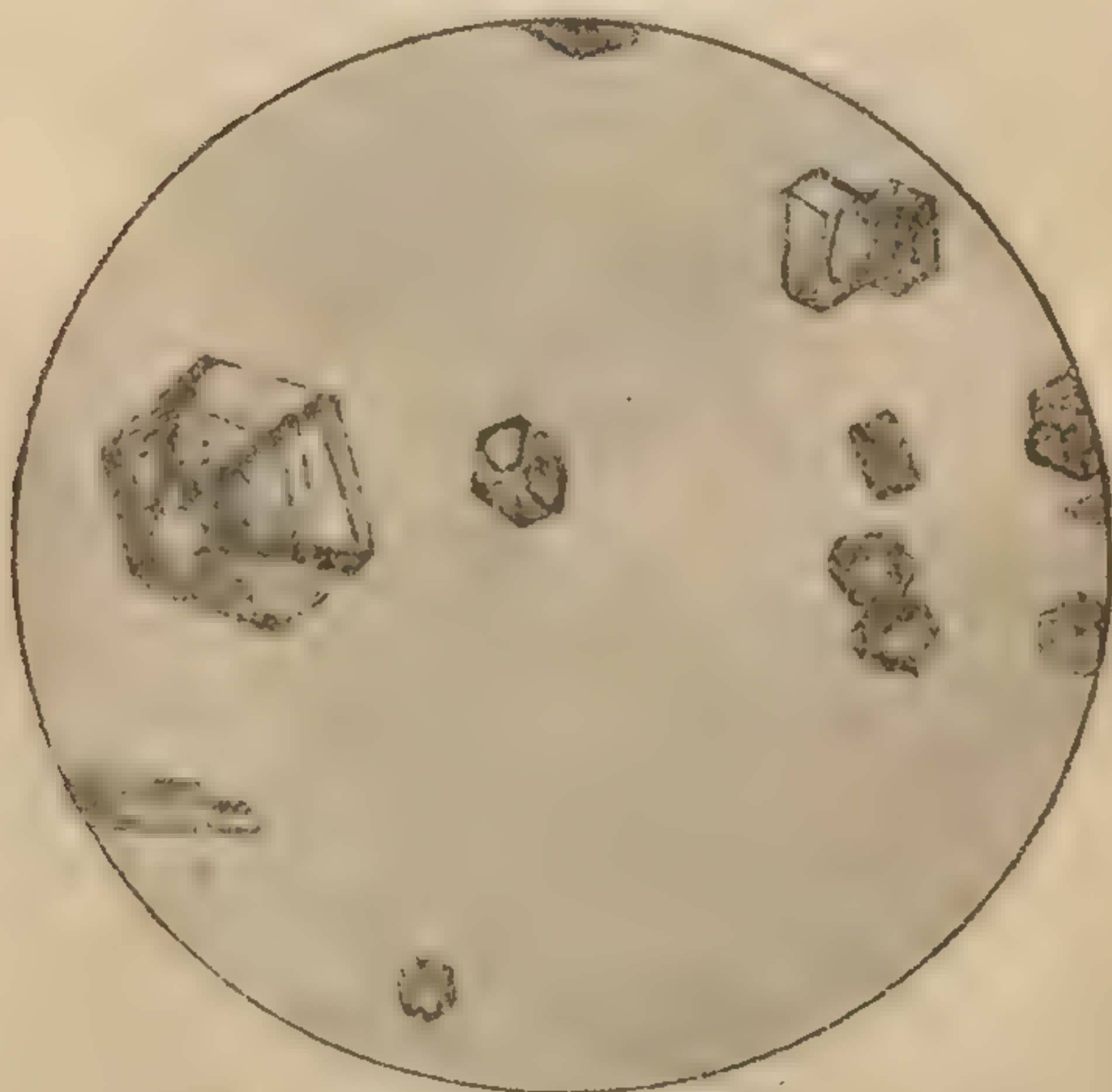


Рис. 20. Кристаллы $\text{Cs}_3\text{SbJ}_6 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ в присутствии свободной HCl .

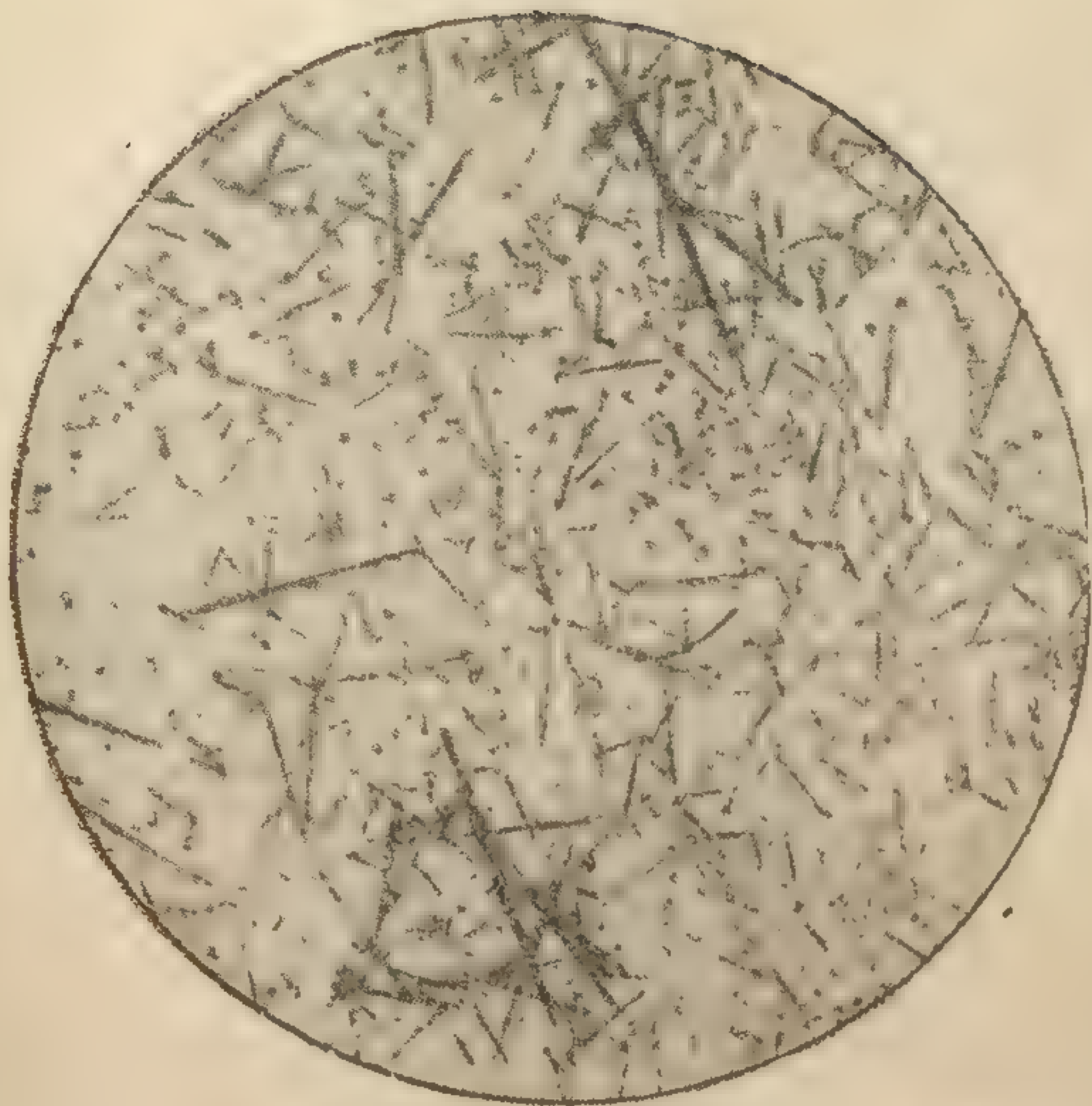


Рис. 21. Кристаллы $\text{Cs}_3\text{AsI}_6 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ после действия на них пиридина.

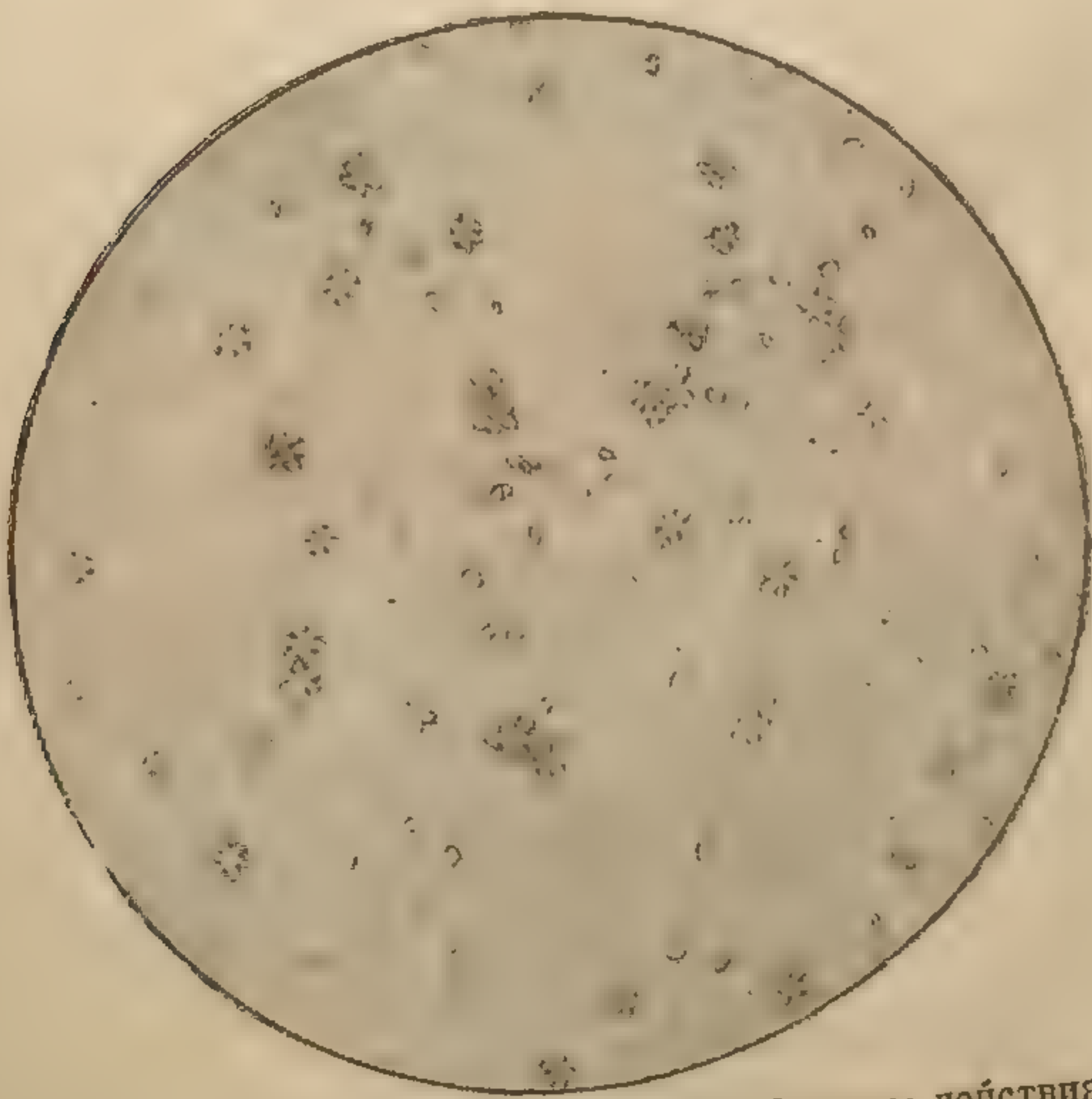
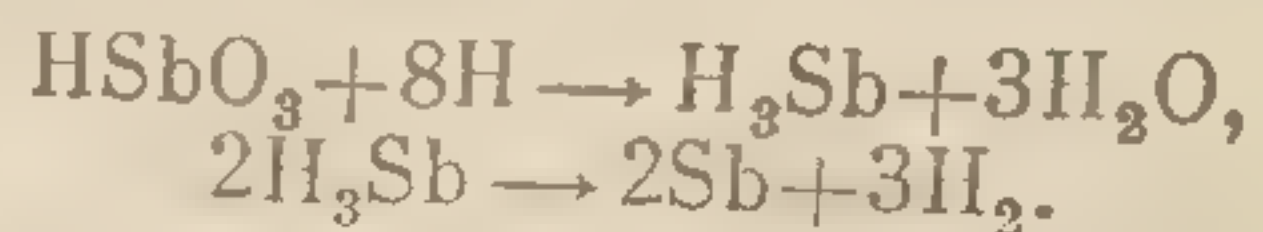


Рис. 22. Кристаллы $\text{Cs}_3\text{SbI}_6 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ после действия на них пиридина.

Источники возможных ошибок при испытании по Маршу. Хотя сурьма и отделяется в ходе анализа (при сплавлении с содой и селитрой, стр. 157), все-таки необходимо убедиться, что не осталось следов сурьмы и исключена возможность образования SbH_3 и налета металлической сурьмы:



1. При сурьме налеты в восстановительной трубке получают-ся не только позади, но и *спереди* накаливаемого места вследствие более легкой разлагаемости SbH_3 и малой летучести сурьмы.

2. Налеты в трубке и пятна на фарфоре при наличии сурьмы — матово-черного цвета, при мышьяке — буроватосерого цвета с металлическим блеском.

3. Налеты мышьяка растворяются в растворе гипохлорита натрия¹.

4. Налеты сурьмы в восстановительной трубке при возгонке в воздухе дают аморфные белые налеты (Sb_2O_3): под лупой и микроскопом не видно октаэдров и тетраэдров.

5. Белые налеты окиси сурьмы от тока сероводорода принимают красную или черную окраску сульфида сурьмы (две модификации Sb_2S_3).

При пропускании хлористого водорода окраска *исчезает* (отличие от мышьяка).

6. Для отличия мышьяка от сурьмы можно воспользоваться и реакцией с $CsCl$ (стр. 163).

7. Черный осадок при пропускании газа из аппарата Марша в $AgNO_3$ (получается без подщелачивания аммиаком) отфильтровывают, жидкость наливают в пробирку и *осторожно* приливают слой аммиака; только *при наличии мышьяка* появляется желтое кольцо (арсенида серебра).



Аммиак, связывая HNO_3 , сдвигает равновесие вправо: SbH_3 дает с $AgNO_3$ осадок $SbAg_3$.

8. При содержании в исследуемой жидкости *соединений углерода (даже пыли)* в восстановительной трубке могут получиться *налеты угля*. Сгорание при накаливании в токе воздуха, отсутствие образования белого кристаллического налета As_2O_3 отличают их от налетов мышьяка.

9. Образование H_2S ($H_2SO_4 + 8H \rightarrow H_2S + 4H_2O$) может дать *зеленые или буроватые* налеты серы. Сгорание с образованием SO_2 (запах) отличает их от мышьяка. Помните, что самое смещение

¹ Раствор получается осажждением хлорной извести содой; затем раствор фильтруется. Проверяется его способность растворять пятна мышьяка. Употребляется свежий приготовленный раствор: после стояния раствор начинает растворять сурьму (возможно, вследствие образования $NaClO$).

возможно лишь со слабыми налетами мышьяка, которые и сами по себе мало доказательны.

С другой стороны, и при наличии мышьяка может не получиться *налетов*. Это может обуславливаться: 1) присутствием окислителей, как хлор и азотная кислота; 2) наличием значительного количества солей многих металлов (ртуть, медь и железа ¹ и т. д.), мешающих образованию мышьяковистого водорода ²; 3) наличием селена в серной кислоте (образование As_2Se_3) и 4) восстановлением H_2SO_4 в H_2S (образование As_2S_3).

Количественное определение. 1. При больших количествах мышьяка, что видно по осадку от сероводорода, удобно весовое определение в виде $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$.

Кислую жидкость нейтрализуют аммиаком до слабокислой реакции ³, по каплям, помещивая, добавляют *магнезимальной смеси*, затем добавляют одну треть объема 10% аммиака, ставят на 12 часов, фильтруют через тигель Гуча или тигель с пористым дном. Последний помещают при помощи асбестового кольца в больший фарфоровый тигель и слабо прокаливают до постоянного веса. Количество мышьяка обычно перечисляют на As_2O_3 .

2. Возможно определение мышьяка по выделению пода из К J мышьяковой кислотой: сернокислый раствор, получаемый по ходу определения для испытания в аппарате Марша, разводят в колбочке с притертой пробкой до содержания 33% H_2SO_4 , прибавляют 4% раствора подида калия и спустя 20 минут титруют гипосульфитом. При этом нужно предварительно вполне *убедиться, что исследуемый раствор не содержит окислов азота (реакция с дифениламином)* ⁴.

3. Мышьяк после разрушения получается в виде мышьяковой кислоты. Казалось бы, вполне применимой должна быть чувствительная реакция на мышьяковую (и фосфорную) кислоту по Денниже — появление синей окраски от сульфомолибденового реак-

¹ 10% меди, даже осажденной на цинке, количественно удерживают мышьяк (Локман).

² Предосторожности и источники ошибок при испытании по Маршу см. Lockemann, Ztschr. ang. Chem., Bd. 48, S. 149. Применение им осаждения гидроокисью железа внушает опасения за полноту образования AsH_3 . Окисление AsH_3 солями железа и удержание мышьяка ими см. А. В. Николаев, Лабораторная практика, № 5, 19, 1941, W. D. Harkins, Journ. Amer. Chem. Soc., 32, 578, 1910: при нахождении 7% железа при 34 частях цинка образование AsH_3 снижается на 84%; при 0.16% при 34 частях цинка снижается на 46%. Недопустимо применять для испытания в аппарате Марша жидкость по разрушению частей внутренних органов (с содержанием железа), непосредственно по разрушению, без осаждения сероводородом и дальнейшей обработки.

³ При щелочной реакции осаждение магнезимальной смесью может дать среднюю соль $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2$, которая уже не дает $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$ ($\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$) и этим изменяет вес.

⁴ Применение этого метода было подробно разработано М. С. Бороздиной (в дипломной работе на химико-фармацевтическом факультете И МГУ в 1929 г.). При малых концентрациях As реакцию нужно вести в атмосфере CO_2 . Этим путем можно определить 4 мг As.

тива. Однако опыты, произведенные в судебнохимическом отделении Государственного научно-исследовательского института судебной медицины, показали, что осадок от осаждения сероводородом, по разрушении сплавлением с содой и селитрой, содержит заметные количества фосфорной кислоты из разрушаемых внутренних органов, что делает реакцию Дениже в этом случае непосредственно не применимой.

Одновременное нахождение мышьяковой и фосфорной кислоты требует отделения мышьяка в виде хлористого мышьяка¹.

4. Ряд методов количественного определения основан на изменении от AsH_3 цвета бумажек, пропитанных раствором хлорной или бромной ртути. Такие определения удобны при весьма малых количествах мышьяка. Ряд пробирок закрывают хорошими корковыми пробками с отводящими тонкими трубочками, в которые помещают совершенно одинаковые полоски фильтровальной бумаги, пропитанной раствором хлорида или, что чувствительнее, бромида ртути. В пробирки помещают: в одну — испытуемый раствор, в другую — дистиллированную воду в количестве, равном объему испытуемого раствора (для слепого опыта), в остальные — различные количества стандартного раствора, приготовленного из $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$, соответствующие сотым и тысячным долям миллиграмма мышьяка, и дополняют водой до объема испытуемого раствора. Затем во все пробирки прибавляют равные количества серной кислоты и металлического цинка, вводят в пробирки кусочки гигроскопической ваты, пропитанной ацетатом свинца и высушенной, затем закрывают пробками с трубочками, содержащими реактивные бумажки. Спустя час одновременно констатируют отсутствие изменения в цвете бумажки в слепом опыте и сравнивают изменение в цвете бумажки в опыте с испытуемой жидкостью с бумажками в опытах со стандартными растворами.

5. В 1950 г. предложен метод количественного определения мышьяка, основанный на нодометрическом определении мышьяка после реакции мышьяковистого водорода с раствором сулемы. Для этого испытуемый раствор помещается в коническую колбу, куда вносят 5 мл 10% раствора двуххлористого олова в серной кислоте

¹ По отношению к определению мышьяка во внутренних органах этот способ проверен в Государственном научно-исследовательском институте судебной медицины А. Ю. Брехштедт (Лабораторная практика, № 4, стр. 21, 1939). При этом оказалось, что потери составляют при количествах около 1 мг 7%; при десятых долях миллиграмма — от 10 до 20%. Причиной потерь является большое число промежуточных операций (разрушение внутренних органов, отгонка хлористого мышьяка и его окисление в мышьяковую кислоту).

Опыты Брехштедт показывают, что при количествах мышьяка 4 мг и выше, что узнается предварительным количественным определением или оценкой по палету в аппарате Марша, лучшие результаты даст нодометрическое определение, а при количествах от 4 до 0,5 мг пригоден упомянутый выше способ с отгонкой $AsCl_3$.

(1 : 3) (проверенных на мышьяк) и воду до увеличения объема жидкости в 3 раза.

После разбавления раствора водой в колбу вносят 20 г купированного цинка (без мышьяка) и колбу немедленно закрывают шлифованной гофрированной трубкой, нижняя часть которой заполнена ватой (0,7 г), пропитанной 5% щелочным раствором ацетата свинца и высушенной. Верхняя часть гофрированной трубки заполнена сухой ватой (0,7 г), предварительно пропитанной 5% спиртовым раствором сулемы.

Прибор (рис. 23) остается в действии 1½ часа при комнатной температуре.

В процессе реакции вата, пропитанная сулемой, фиксирует мышьяковистый водород, приобретая желто-коричневую окраску.

По окончании реакции гофрированная трубка снимается, вата, пропитанная щелочным раствором ацетата свинца, удаляется, а трубка верхним концом (с оставшейся «сулемовой» ватой) вставляется в коническую колбу.

Затем в гофрированную трубку вносят 10 мл 0,01 н. раствора иода. После стекания раствора иода в трубку вносят 10 мл 30% раствора КJ и повторно промывают водой до исчезновения желтой окраски ваты (60—80 мл).

Фильтрат титруют 0,01 н. раствором тиосульфата в присутствии крахмала.

Формула для расчета: $x = (AK_1 - BK_2) \cdot 0,124$,
где:

x — количество мышьяковистого ангидрида во взятой пробе в миллиграммах;

A — количество 0,01 н. раствора иода, взятого для анализа, в миллилитрах;

K_1 — поправка к раствору иода;

B — количество 0,01 н. раствора тиосульфата, затраченного при титровании, в миллилитрах;

K_2 — поправка к раствору тиосульфата;

0,124 — количество мышьяковистого ангидрида в миллиграммах, соответствующего 1 мл 0,01 н. раствора иода.

Метод дает результаты с ошибкой около 1% при содержании мышьяковистого ангидрида в количествах от 0,5 до 5 мг в пробе.

6. Нефелометрическое определение мышьяка в виде взвеси As_2S_3 (при малых количествах). Восстанавливают As^V в As^{III} в жидкости, подготовленной к испытанию в ап-

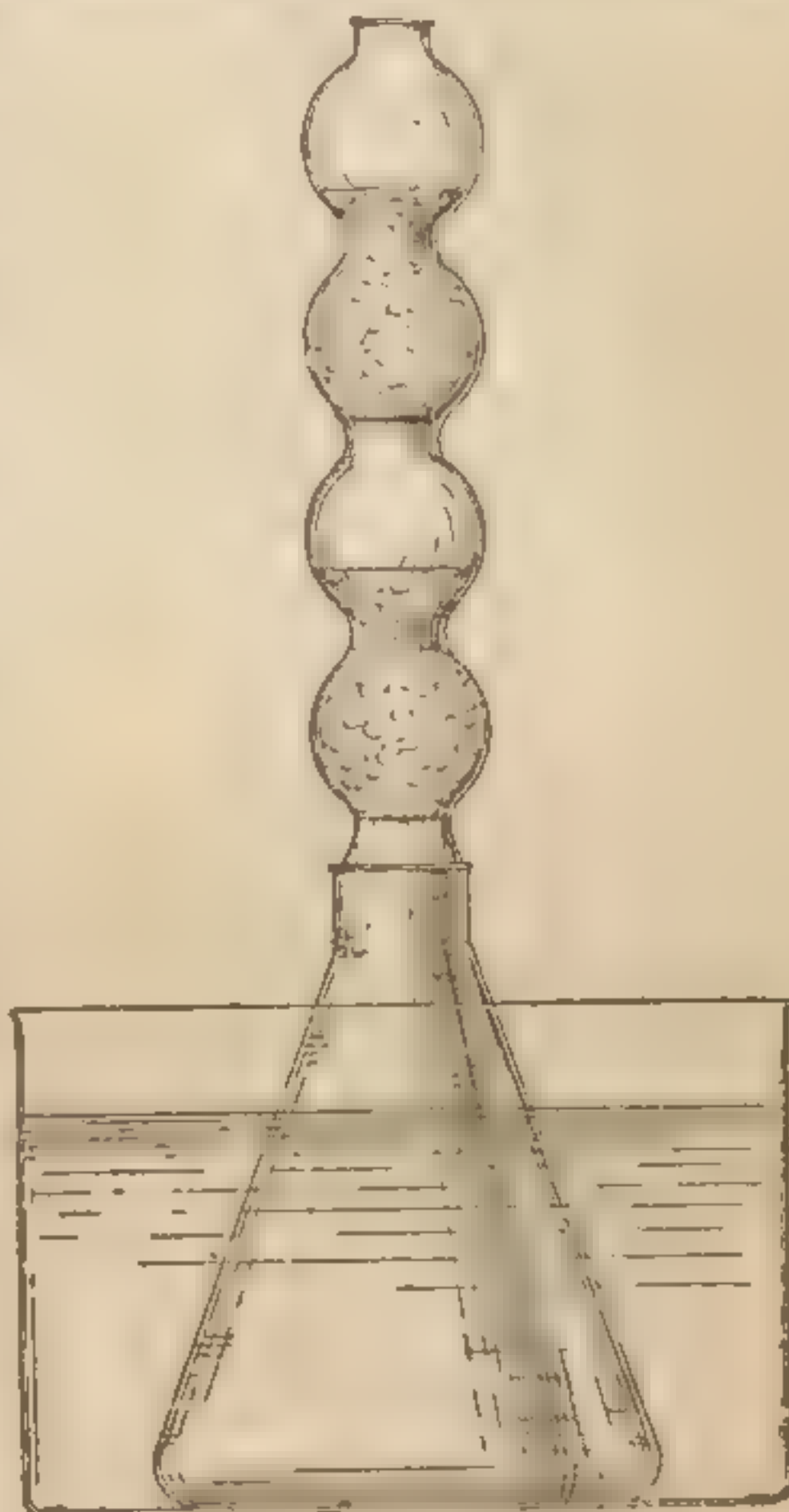


Рис. 23. Прибор для определения мышьяка.

парате Марша, добавлением соли гидразина или насыщенного раствора SO_2 , кипятят до удаления SO_2 , разбавляют водой до определенного объема, прибавляют 1% водного раствора желатинны и определенный объем свеженасыщенной сероводородом воды. *Одновременно при тех же условиях* готовят стандартные растворы с определенным содержанием As_2O_3 и сравнивают взвеси As_2S_3 .

Токсикологическое значение. Одним из самых старых ядов при умышленных отравлениях являлся мышьяк. Открытие мышьяка было первым шагом судебной химии¹. Широкое применение белого мышьяка (мышьяковистого ангидрида — As_2O_3) для уничтожения тараканов, крыс и т. д. создало ему повсеместную известность и сделало его общедоступным, что в связи с отсутствием запаха и сладковатым вкусом было особенно удобным для применения его в качестве орудия преступления. Особенно часто случаи этих отравлений встречались до Великой Октябрьской социалистической революции в наших деревнях. Мышьяк как орудие мести, средство для освобождения от мужа, свекрови и т. д. нередко фигурировал в судебных процессах. С начала XX столетия число отравлений мышьяком начинает падать, а социалистический строй в СССР создал предпосылки к полной ликвидации всякого рода отравлений с целью убийства.

Тем не менее борьба с насекомыми, крысами, мышами и т. д. при помощи мышьяка при неосторожном с ним обращении может повести к случайным отравлениям. Случайные отравления могут быть вызваны также и небрежным хранением препаратов мышьяка, служащих целям дератизации и дезинсекции.

Бумага от мух, содержащая 1—2% мышьяковистого ангидрида, растворенного при помощи соды, разложенная на тарелках с сахарным сиропом, неоднократно служила причиной отравления маленьких детей, лизавших содержимое тарелок.

Отрава для мышей, содержащая мышьяковистый ангидрид (*белый мышьяк*), положенная в закрома и другие хранилища для зерна, муки и пр., в ряде случаев являлась источником отравления большого числа людей².

Отравление тараканов *парижской* или *швейнфуртской* зеленью (зелень Шееле, мышьяковистая медь) путем ее нагревания также давало случаи отравления людей.

Употребление швейнфуртской зелени (мышьяковистой меди) для борьбы с вредителями садов может вести за собой попадание мышьяка при неумелом обращении с ним во фрукты и ягоды, а также на траву и вызвать гибель скота.

Далее мышьяк часто встречается и в минеральных красках в виде примеси, например, в *охрах* (окиси железа) и во всех крас-

¹ Первоначальная проба Марша была предложена в 1836 г.; разрушение органических веществ по Фрезениусу и Бабо — в 1844 г.

² Так, например, в начале нынешнего столетия, около 1905 г., массовое отравление произошло в одном из подмосковных уездных городов вследствие попадания таким образом мышьяковистого ангидрида в гороховую муку.

ках, при выработке которых применяется серная кислота, содержащая мышьяк.

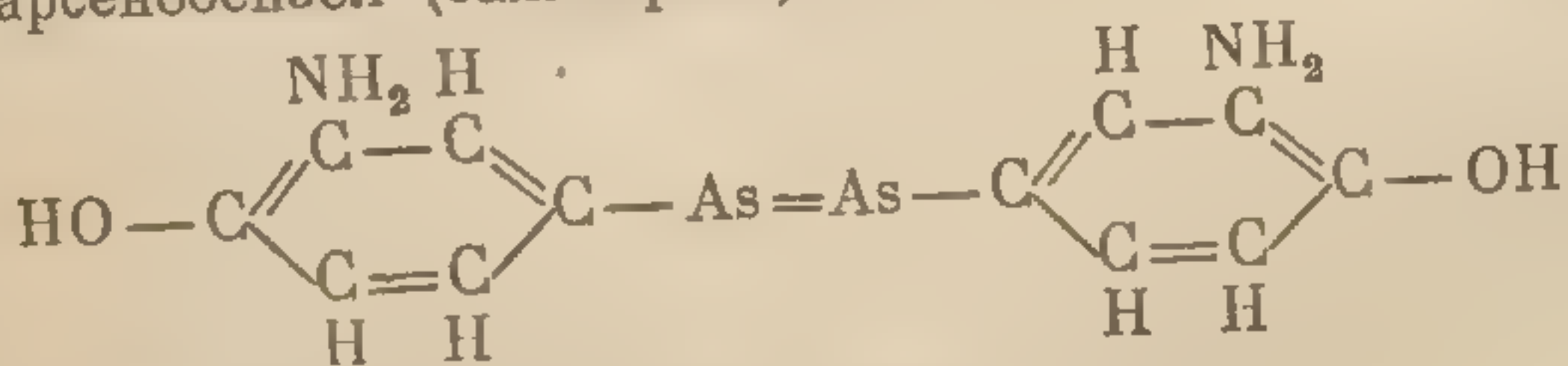
Нахождение мышьяка в серной кислоте — обыкновенное явление; с ней мышьяк заносится в патоку, а затем с патокой — в другие пищевые вещества.

Присутствие мышьяка в серной и соляной кислоте может вызвать острые и хронические отравления при растворении в них металлов (например, при паянии кислота употребляется для очистки поверхности металлов от окислов), при приготовлении солей. При этом отравляющим агентом является образующийся мышьяковистый водород, сравнительно часто вызывающий хронические профессиональные заболевания.

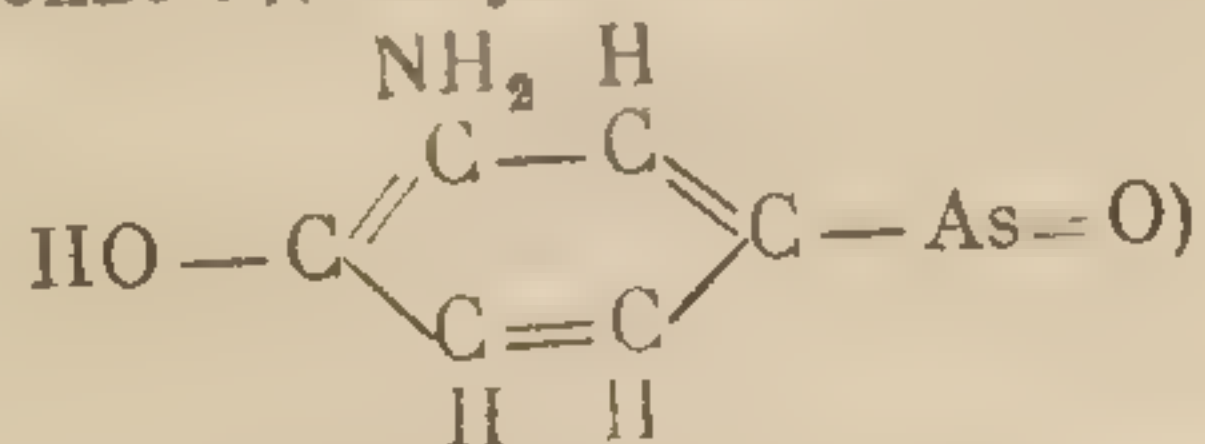
Сернистый колчедан, содержащий мышьяк, может явиться причиной отравлений при производстве серной кислоты по камерному способу, особенно при чистке камер.

Применение мышьяковых красок для печатания обоев, а также добавление швейнфуртской зелени к клейстеру, которым приклеивают обои для предохранения от порчи, вызывает в сырых помещениях (вследствие развития плесени) появление чесночного запаха мышьяковистого водорода (по некоторым авторам, запах принадлежит этилзамещенным AsH_3 — этиларсинам).

Органические препараты мышьяка, главным образом диаминодиоксиарсенобензол (сальварсан):

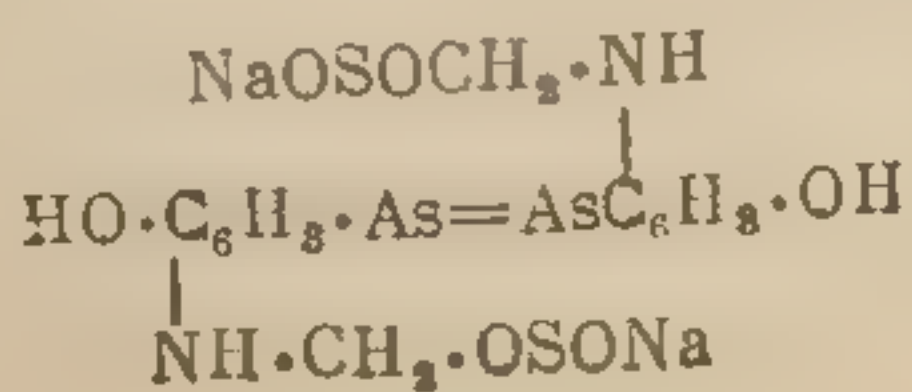
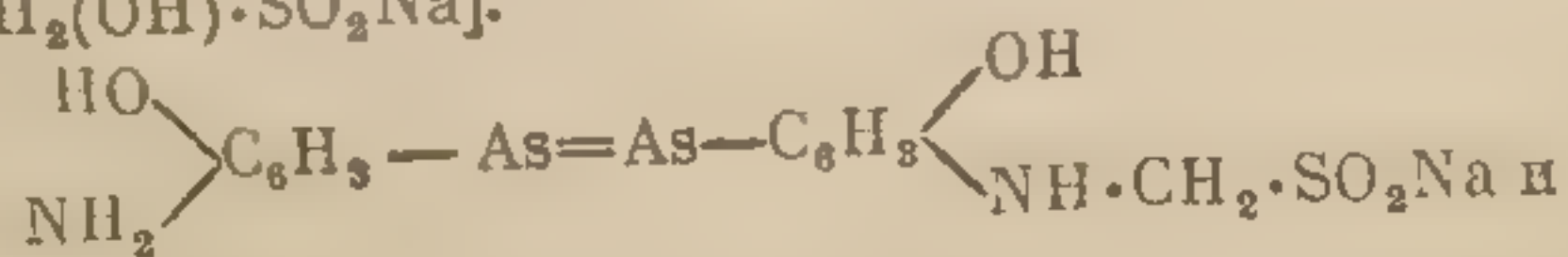


(образующий особенно ядовитую окись:



и его производные — новарсенол¹ и др., давали повод к «медицинским отравлениям».

¹ В настоящее время сальварсан вытеснен его производным новарсенолом, представляющим собой сочетание сальварсана с одной или двумя молекулами ронгалита $[CH_2(OH) \cdot SO_2Na]$:



Следы мышьяка широко распространены в природе.

Наличие мышьяка в каменном угле при его горении и обработке способствует распространению мышьяка¹. Это обстоятельство требует большой осторожности в заключениях о нахождении следов мышьяка при подозреваемых отравлениях, а также в пищевых продуктах, делая неизбежными количественные определения.

Мышьяк, попадая в организм в следах отовсюду (например, с дымом, в частности, с табачным), отлагается и накапливается в эктодермических органах, каковы, например, волосы, что надо иметь в виду при их исследовании².

Во всяком случае, широкое распространение мышьяка в природе, жизни и практической деятельности людей ведет к нахождению его в организмах, но эти количества (ниже сотых долей миллиграмма) не имеют токсикологического значения и ниже тех, которые открываются при обычно применяемом в судебной химии анализе с осаждением сероводородом³.

Большое значение имеет мышьяк, иногда содержащийся в земле кладбищ. В этих случаях при нахождении мышьяка в вырытом из могилы трупе возникает вопрос, не попал ли мышьяк в труп из земли кладбища (украшения гроба всегда должны быть подвергнуты специальному исследованию на мышьяк).

При нахождении мышьяка в трупе и земле кладбища, особенно в растворимой форме, определенное решение вопроса о поступле-

¹ Распространение As дымом предприятий см. Chem. Zbl., 11, 518, 1936. Мышьяк распространяется иногда на расстояние до 10 км и может вызывать случаи отравлений пчел, скота и т. д.

² Неоднократно поднимался вопрос о постоянном нахождении мышьяка в организме человека. В настоящее время доказано, что большинство существующих элементов входит в состав животных (в том числе и человеческого) организмов. А. И. Штейнберг (Успехи современной биологии, т. XXIII, в. 2, 1947) находил мышьяк, например, в овощах, фруктах, зерне, мышцах коров, в рыбе.

³ По опытам Гадамера на каждые 100 мл осаждаемой сероводородом жидкости в растворе остается 0,01 мг мышьяка.

При широком распространении малых количеств As в природе, наших реактивах и даже посуде возможно открытие этих количеств при непосредственном испытании жидкости (по разрушении объекта) в аппарате Марша, что иногда упускается судебными химиками, производящими испытание на мышьяк по Маршу (и даже Гутцейту) без предварительного осаждения сероводородом.

Чувствительность аппарата Марша (даже без особых предосторожностей при работе) дает возможность открыть гаммы (тысячные доли миллиграмма) As. Осаждение сероводородом исключает возможность открыть эти количества и тем гарантирует от случайностей судебнохимического исследования; все сказанное свидетельствует также, сколь необходимо при открытии As его количественное определение.

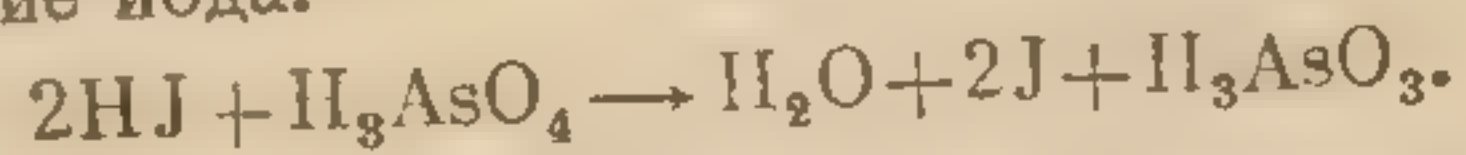
Если при непосредственном испытании жидкости после разрушения без предварительной процедуры осаждения сероводородом и т. д. в аппарате Марша не всегда открывается мышьяк, то это следует приписать наличию в большинстве объектов большего или меньшего количества окисных солей железа (окислителей), ухудшающих условия образования AsH_3 . Это упускается из виду авторами, предлагающими для определения «физиологического» As в биологическом материале осаждение мышьяка гидроокисью железа.

ний мышьяка из почвы может дать последование других трупов данного кладбища или же помещение на известное время в землю трупа животного (в то же время года и при тех же условиях).

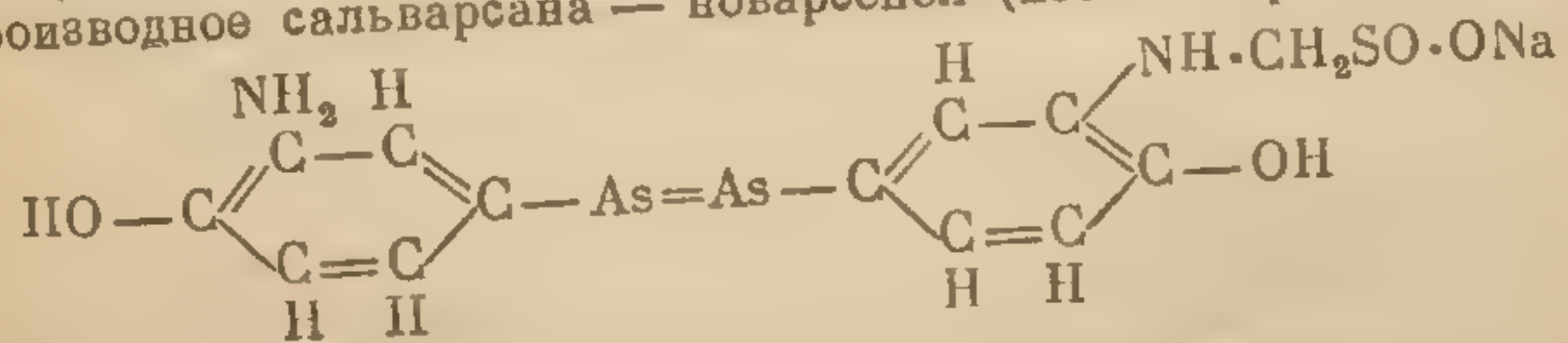
Частные случаи открытия мышьяка. Неорганические препараты. Для мышьяковистого ангидрида (As_2O_3) в порошке характерна форма кристаллов (октаэдры и тетраэдры под микроскопом), трудная растворимость в воде, восстановление в металлический мышьяк при нагревании в трубке с углем (см. предварительные испытания).

При действии сероводорода в подкисленном растворе получается желтый осадок сульфида мышьяка, растворимый в избытке аммиака и нерастворимый в концентрированной соляной кислоте.

При добавлении к раствору мышьяковистой кислоты (мышьяковистого ангидрида) нитрата серебра и 1—2 капель водного аммиака получается *желтый* осадок мышьяковистосеребряной соли (Ag_3AsO_3). Мышьяковая кислота (H_3AsO_4) дает вышеописанные реакции при действии нитрата серебра — красноватый осадок мышьяковонатриевой соли серебра (Ag_3AsO_4). При действии мышьяковой кислоты на подкисленный раствор подида калия происходит выделение иода:



Органические препараты. Среди них первое место занимает производное сальварсана — новарсенол (неосальварсан):



светложелтый порошок, растворимый в воде; растворы его нейтральной реакции.

Для открытия в нем мышьяка он должен быть разрушен сплавлением с содой и селитрой (стр. 135).

Сероводородом мышьяк в новарсеноле не осаждается, но проба Гутцейта дает положительный результат. Новарсенол дает реакцию образования азокраски. Объектом для открытия новарсенола является моча.

10 мл мочи подкисляют соляной кислотой, охлаждают до 0° , прибавляют осторожно, по каплям, 0,5% раствора нитрита натрия ($NaNO_2$) — 4—5 капель. Полученную жидкость приливают в виде слоя к 5 мл 1% раствора резорцина, подщелоченного едким натром; на границе двух слоев появляется *красное кольцо*.

Азокраска получается только в первые часы после введения новарсенола.

При добавлении вместо резорцина подкисленного раствора α -нафтиламина получается красное (до красно-фиолетового) окрашивание.

Понятно, что реакция образования азокраски имеет значение, когда одновременно находят и мышьяк.

Открытие мышьяка в пищевых и вкусовых продуктах. Для открытия мышьяка в растительных объектах удобно разрушение серной кислотой и нитратом аммония (стр. 133).

При животных объектах, например, консервах, этот способ также применим.

При обнаружении мышьяка необходимо *количественное определение*.

Открытие мышьяка в красках, окрашенных предметах, обоях. Разрушение ведется серной кислотой и нитратом аммония. При исследовании обоев берут 100 см², измельчают и разрушают.

Открытие мышьяка в воде. 1—2 л воды выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане и при наличии большого количества органических веществ (сточные воды) разрушают их серной кислотой и нитратом аммония.

Особенно важно не смешать мышьяк в воде с сурьмой, которая чаще встречается в сточных водах, так как ванадинокислая ($\text{SbO} \cdot \text{K}_2\text{H}_2\text{O}_6$) и молочнокислая соли сурьмы — продукты, применяемые при крашении в качестве протравы.

Открытие мышьяка в земле (кладбище). 1. Исследуемую землю (200—500 г) извлекают сначала водой. Вытяжку фильтруют, выпаривают, разрушают органические вещества сплавлением с содой и селитрой (стр. 135) или серной кислотой и нитратом аммония (стр. 133).

2. Далее землю извлекают водным аммиаком, поступая с вытяжкой по вышеописанному.

3. Затем часть земли обрабатывают в колбе соляной кислотой и бертолетовой солью. По разрушении органических веществ отфильтровывают нерастворимый остаток, а фильтрат исследуют на мышьяк по общему ходу анализа.

Открытие в волосах. Волосы разрушают серной кислотой и нитратом аммония (стр. 133), затем поступают по общему ходу анализа. Необходимо количественное определение, так как часто мышьяк в волосах находят и без отравлений.

Открытие в моче. Определенное количество мочи (лучше суточную порцию) выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане досуха, остаток разрушают серной кислотой и нитратом аммония (стр. 133), поступая далее по общему ходу анализа. При малых количествах остатка мочи возможно и сплавление с содой и селитрой (стр. 135).

Колориметрическое определение мышьяка в пыли и мышьяковистого ангидрида в воздухе^{1,2}. *Принцип метода.* Окисление

¹ Описание определения принадлежит О. Д. Хализовой.

² Понятно, должно быть исключено нахождение мышьяка в виде AsH_3 (бумажки с HgCl_2 . Сероводород предварительно задерживается ацетатом свинца).

мышьяковистого ангидрида бромом до мышьяковой кислоты и определение последней по Дениже.

Забор проб воздуха. В две гофрированные трубки (длина 17 см, диаметр 2 см) набивают вату, свободную от мышьяка, по 0,5 г в каждую с таким расчетом, чтобы длина слоя ваты была равна 17 см. Входной конец первой и второй трубки смачивают 3 мл 10% раствора аммиака. Исследуемый на мышьяк воздух протягивают с помощью пылесоса со скоростью 10 л в минуту. Общий объем протянутого воздуха — 300—400 л.

Определение. Вату с пробой мышьяковистого ангидрида вынимают из трубки, помещают в стакан или фарфоровую чашку и отмывают 10% раствором аммиака. Сюда же сливают раствор аммиака, которым споласкивают трубки; затем вату переносят на воронку, промывают еще несколько раз 10% раствором аммиака и тщательно отжимают (при помощи водоструйного насоса). Всю промывную жидкость выпаривают досуха на водяной бане для удаления аммиака.

Затем сухой остаток растворяют в 10 мл дистиллированной воды, из них 5 мл отбирают в колориметрическую пробирку для определения фосфорной кислоты, чтобы исключить ее присутствие в воздухе (наличие в пыли фосфорнокислых солей), а к оставшимся 5 мл в чашке прибавляют бромную воду для окисления мышьяковистого ангидрида в мышьяковый. Бром удаляют выпариванием жидкости досуха на водяной бане.

К сухому остатку вновь прибавляют 5 мл дистиллированной воды и раствор переливают в колориметрическую пробирку. В то же время готовят стандартную шкалу из стандартного раствора $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1 мл которого соответствует 0,01 мг As_2O_3) с интервалом в 0,1 мл — от 0,1 до 1 мл. (Навеска — 0,1676 г на 1 л; полученный раствор разбавляется в 10 раз, что дает 0,01 мг в 1 мл.)

Объем жидкости во всех пробирках доливают до 5 мл дистиллированной водой; затем в пробы и стандарты прибавляют по 2 капли молибденовой сини (стр. 123) и пробирки ставят на 10 минут в кипящую водяную баню.

По охлаждении пробы сравнивают по интенсивности синего окрашивания со стандартом.

Если одна часть пробы, не окисленная бромной водой, бесцветна, а другая, окисленная, дает синее окрашивание, то отсюда делают вывод о присутствии в воздухе мышьяка (As_2O_3 или As_2S_3).

Если обе пробы дают одинаковой интенсивности окрашивание, вызванное присутствием фосфорной кислоты, то мышьяк отсутствует.

Наконец, если окисленная часть пробы дает более интенсивное окрашивание, чем неокисленная, то необходимо определение мышьяка, как при мышьяковистом водороде.

Определение мышьяковистого водорода в воздухе. Открывают AsH_3 , протягивая воздух через трубку с сухим тампоном из ваты (ацетат свинца) и бумажками с $HgCl_2$ (п. 4, стр. 168) ¹.

СУРЬМА

Реакции. 1. Несколько капель солянокислого раствора, исследуемого на сурьму, помещают на крышечку от платинового тигля или платиновую чашку и кладут в нее кусочек цинка; получается черное пятно. Чувствительность — 0,05 мг.

Пятно не исчезает (не растворяется) от действия соляной кислоты по удалении цинка (отличие от олова, растворяющегося в HCl).

Для проверки жидкость сливают и пятно смачивают концентрированной соляной кислотой (не содержащей свободного хлора); при наличии сурьмы растворения не наблюдается.

2. Опыт повторяют, взяв вместо цинка олово (не содержащее свинца), — появляется также черное пятно (отличие от олова).

3. К нескольким каплям раствора, разбавленного в 2—3 раза водой, прибавляют сероводородной воды — получается оранжевый осадок, растворимый в концентрированной соляной кислоте.

Нейтрализовав кислоту, осадок можно растворить в многосернистом аммонии.

При наличии в объекте исследования меди заметное количество ее окажется в растворе вместе с сурьмой и оловом. В этом случае на платине при действии цинка появится красное или красноватое пятно металлической меди. Пятно медленно растворяется вследствие окисления в соляной кислоте и быстро — в азотной кислоте. Полученный раствор дает с аммиаком синее окрашивание, а с железистосинеродистым калием — красное окрашивание и осадок.

Количественное определение. Весовое определение при большом количестве сурьмы производится в виде SbO_2 . Полученную при сплавлении с содой и селитрой пиросурьмянонатриевую соль (стр. 157) кипятят с разведенной азотной кислотой, отфильтровывают осадок и промывают его до уничтожения реакции на азотную кислоту (проба с дифениламином и концентрированной H_2SO_4).

Фильтр (беззольный) вместе с осадком смачивают раствором нитрата аммония, высушивают и осторожно прокалывают до постоянного веса, поместив фарфоровый тигель при помощи асбестового кольца в другой, больший, тигель.

¹ Образование мышьяковистого водорода иногда наблюдается при действии воды на шлаки при обработке алюминия варядом с SbH_3 , отличием от которого является окисление мышьяковистого водорода в мышьяковую кислоту и определение последней по Дениже. Мышьяковистый водород образуется из арсенидов металлов, как Cu , Sn и др.

Открывают
ном из ва-
8) ¹.

аствора, ис-
латинового
цинка; по-
оляной кис-
оряющегося

ают концен-
ного хлора);

содержащее
от олова).
в 2—3 раза
оранжевый
кислоте.

ить в много-

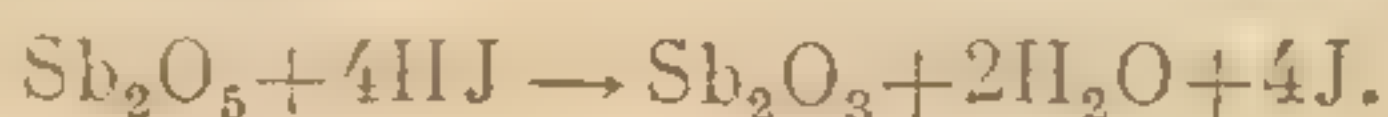
ное количе-
вом. В этом
ое или крас-
растворяется
— в азотной
ее окраши-
ное окраши-

е при боль-
Полученную
риевую соль
, отфильтро-
реакции на
трированной

т раствором
вают до по-
омощи асбе-

людается при
bH₃, отличием
мышьяковую
истый водород

Объемное определение для малых количеств сурьмы основано на выделении сурьмяной кислотой из подистоводородной кислоты и отгонке последнего:



В небольшую колбочку (объемом около 4 мл) с пришлифованной для отвода газа трубкой ¹, конец которой вытянут в капилляр, помещают навеску полученной в ходе отделения пиросурьмяонатривевой соли, 10% раствор иодида калия и концентрированную соляную кислоту. Газоотводную трубочку вставляют в реторту с раствором иодида калия. Затем колбочку нагревают небольшим пламенем до кипения, отгоняя две трети содержимого ее. Далее колбочку удаляют, газоотводную трубку ополаскивают над ретортой. Содержимое реторты переливают в коническую колбу с притертой пробкой, ополаскивают реторту и титруют иод 0,1 н. или 0,01 н. раствором гипосульфита натрия.

При малых количествах возможно также нефелометрическое определение сурьмы: к испытываемому раствору и стандартным растворам, приготовленным из перикристаллизованной соли ($\text{SbO} \cdot \text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$), по подкислении прибавляют равные объемы свежепасыщенной сероводородной воды и нефелометрируют (из практики химической лаборатории Института имени Обуха).

Токсикологическое значение. Двойная виннокаменнокислая соль сурьмы и калия $[(\text{SbO}) \cdot \text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6]$, а также щавелевокислая и молочнокислая соль применяются в текстильной промышленности. В связи с этим нужно считаться с возможностью отравлений вследствие смешения с другими препаратами.

Ранее, вследствие широкого применения сурьмы, сравнительно часто наблюдались «медицинские» отравления. В настоящее время препараты сурьмы снова стали применяться в медицине, что может повести к нахождению сурьмы в трупах.

Уксус при кипячении извлекает сурьму из некоторых сортов эмали.

Пятисернистая сурьма служит для окраски в красный цвет каучуковых товаров, атрехсернистая входит в состав шведских свечек. Оба эти факта могут обуславливать нахождение сурьмы при различных исследованиях.

Применение препаратов сурьмы в красильном деле часто обуславливает нахождение сурьмы в сточных водах и при спуске их в общих водоемах.

Применение сурьмы при изготовлении типографского шрифта при недостаточной работе охраны труда ведет к профессиональным отравлениям ² (наряду со свинцовыми). Аналогично мышьяковистому водороду сурьмянистый водород может вызвать профессиональные отравления.

¹ Ф. П. Тредвелл, Количественный анализ.

² К. В. Леман, Краткий учебник профессиональной гигиены, 186, 1923.

Частные случаи открытия сурьмы в пищевых продуктах, красках, тканях, воде и пр. Разрушение органических веществ производится так же, как при исследовании мышьяка, затем ведется исследование на сурьму, как описано выше.

Для открытия сурьмы на тканях (протрава) в *растворимой форме*¹ 20—30 г ткани обрабатывают 3—4 часа водой при 70—80° (водяная баня). Вытяжку подкисляют соляной кислотой и насыщают сероводородом, поступая далее с осадком по общему ходу анализа.

Далее рекомендуется делать вытяжку из ткани при помощи *очень разведенной уксусной кислоты*² при 30—35°.

Исследование эмали посуды на сурьму проводится так же, как исследование на свинец.

Открытие сурьмы в воде производится, как при исследовании на мышьяк.

Открытие в моче. Мочу выпаривают и с осадком поступают так же, как при исследовании на мышьяк. Жидкость по разрушении органических веществ исследуют по общему ходу анализа.

Открытие сурьмы в пыли аналогично открытию мышьяка.

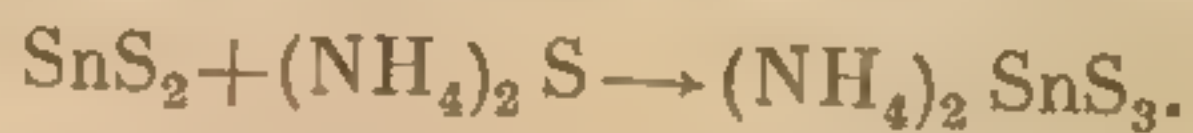
ОЛОВО

Реакции. 1. Несколько капель солянокислого раствора, исследуемого на олово, помещают на крышечку от платинового тигля или в платиновую чашечку, кладут в жидкость кусочек цинка; появляется *серый налет*. Налет исчезает (растворяется), если кусочек цинка удалить, и снова появляется в его присутствии (отличие от сурьмы).

При замене цинка металлическим оловом пятна не получается.

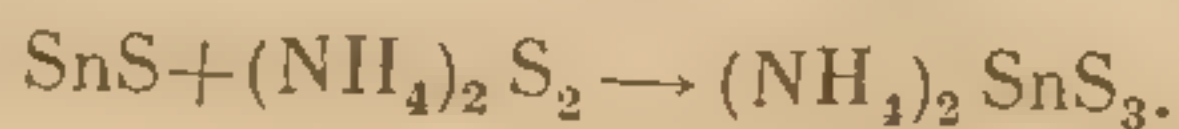
Жидкость по растворении налета смешивают на часовом стекле с несколькими каплями раствора (1 : 20) сулемы (HgCl₂): появляется *белый, вскоре сереющий осадок*.

2. На испытуемую жидкость действуют сероводородом: получается бледножелтый осадок SnS₂, растворимый в *концентрированной соляной кислоте* и по нейтрализации аммиаком — в *сернистом аммонии*:



Жидкость по растворении налета металлического олова дает от сероводорода серобурый осадок односернистого олова SnS.

По нейтрализации аммиаком осадок растворяется в *многосернистом аммонии*

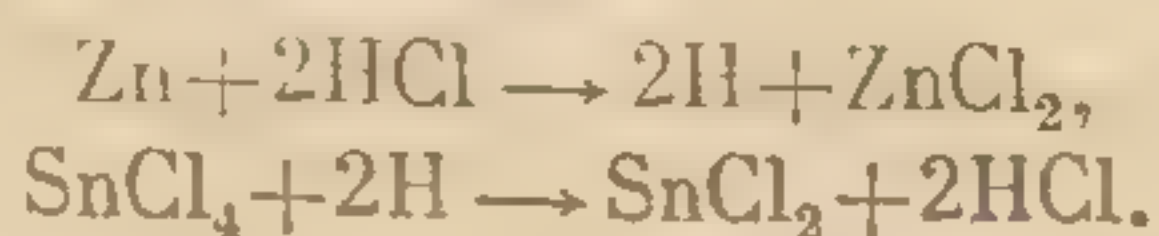


¹ При тщательной обработке тканей сурьма переходит в нерастворимое, а потому и недовитое соединение, но иногда часть сурьмы остается в виде растворимой соли, что может вызвать заболевание кожи (экзему).

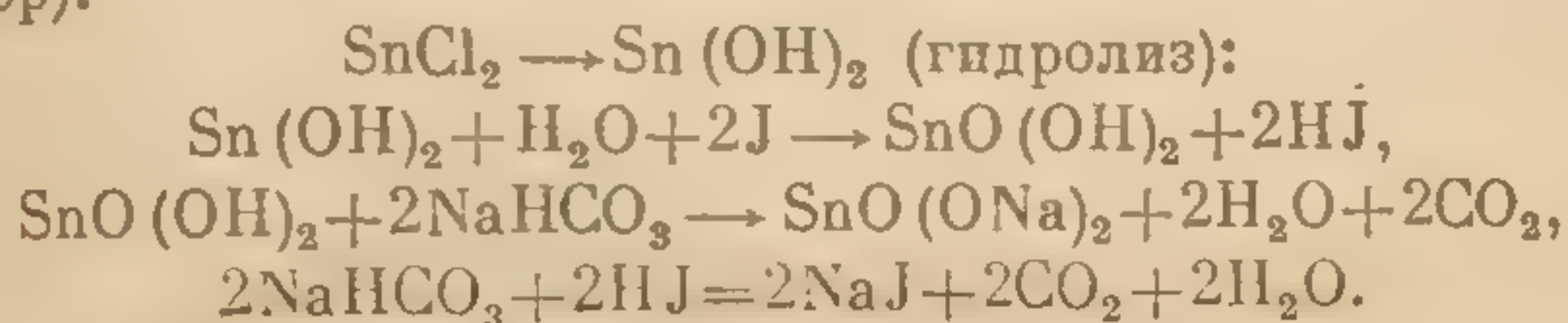
² Нужно принять во внимание, что пот может содержать небольшое количество кислот.

Количественное определение. Количественное определение производится взвешиванием прокаленного оловянного ангидрида (SnO_2)^{1,2}.

Для объемного определения, получающегося по ходу анализа, четырехвалентное олово восстанавливают при помощи металлического цинка в двухвалентное олово:



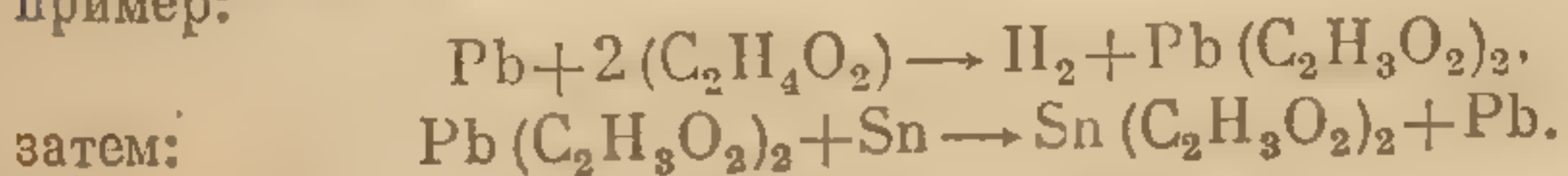
Затем прибавляют избыток бикарбоната натрия и титруют 0,1 н. или 0,01 н. раствором иода (индикатор — крахмальный клейстер).



Титрование целесообразно производить в токе угольного ангидрида.

Токсикологическое значение. Умышленных отравлений солями олова не наблюдалось, хотя при техническом применении их (при крашении) такие отравления возможны.

Большое значение имеет нахождение олова в консервах вследствие хранения их в металлических, луженных оловом коробках. Чистое олово, содержащее не более 1% свинца, не переходит в раствор, но при более высоком содержании свинца происходит растворение. Сначала растворяется свинец, переходя в раствор, например:



При потреблении консервов, содержащих даже малые количества олова, наблюдались хронические отравления.

Попятно, что в этих отравлениях принимает участие и свинец.

При приготовлении *пикулей* к ним иногда прибавляли оловянную соль (SnCl_2) для придания продукту желаемого аромата (следствие восстановления).

Известные за границей кондитерские краски «Бретон», представляющие лаки растительных³ красок, иногда содержат оловянную кислоту.

Бывают случаи, когда эмаль посуды легко отдает входящее в ее состав олово.

¹ См. Ф. П. Тредвелл, Количественный анализ.

² Об электролизе по Классену см. Ф. П. Тредвелл, Количественный анализ.

³ Краску из раствора осаждают гидроокисью алюминия, олова и т. д., причем растительные краски переходят в нерастворимое состояние. (Для кондитерских красок необходимым условием является их нерастворимость.)

Открытие олова в консервах и красках. Разрушение удобно производить серной кислотой и нитратом аммония (стр. 133), что дает возможность отделения свинца от олова.

ОБРАБОТКА ОСАДКА III С РННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПОСЛЕ АММИАЧНО-СЕРНИСТОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ.

ОТКРЫТИЕ РТУТИ, ВИСМУТА И МЕДИ

(Схему исследования см. на стр. 202—203)

Черный или серый от избытка серы остаток обрабатывают на фильтре при нагревании «судебнохимически» чистой (не содержащей свободного хлора и окислов азота) азотной кислотой¹, смешанной пополам с водой. Нерастворимый остаток сульфида ртути или не успевшей окислиться серы отфильтровывают (в фильтрате могут быть висмут, медь и серебро) и обрабатывают в фарфоровой чашечке при нагревании на водяной бане возможно малым количеством концентрированной соляной кислоты с добавлением нескольких кристаллов бертолетовой соли, выпаривают досуха на нагретой до 40—50° водяной бане (учитывая, что пары хлорной ртути летучи с водяным паром). Остаток растворяют в возможно малом количестве горячей дистиллированной воды и исследуют на ртуть (стр. 181).

При разрушении объекта серной кислотой каплю фильтрата от нерастворимого остатка сульфида ртути (или серы) смешивают на часовом стекле с каплей разведенной соляной кислоты: осадок укажет на присутствие серебра. В этом случае весь фильтрат осаждают разведенной соляной кислотой, отфильтровывают хлорид серебра и с ним поступают, как было указано при описании обработки осадка от разрушения соляной кислотой и бертолетовой солью (стр. 137).

Фильтрат после осаждения серебра, а при отсутствии его — первоначальный азотнокислый раствор выпаривают на водяной бане досуха до полного удаления кислоты, остаток обрабатывают водным аммиаком, отфильтровывают осадок, промывают его, растворяют при помощи возможно малого количества соляной кислоты и раствор испытывают на висмут (стр. 190).

Фильтрат при осаждении водным аммиаком имеет при наличии меди синий цвет.

Окраску наблюдают, поместив раствор в белый фарфоровый тигель или чашечку. Если раствор бесцветен, его сгущают до малого объема, например, 0,5—1 мл. Затем с раствором проводят дальнейшие реакции на медь (стр. 191).

¹ Еще лучше обработку вести во избежание потерь от разбрызгивания в стакане. (А. Ф. Рубцов, Границы открытия ртути при судебнохимических исследованиях, диссертация, Институт судебной медицины, 1948.)

Ра
пласт
котор
вится
2.
приго
белый

3. К
той пр
спира
локи.
стилл
рении
кую тр
много
мается
сталл
вают
трубоч
слегка
ртути)
чается
выним
рально
ствуют
сталли
иода).

Пол
доть о
чествен
жет бы
ления

Под
ной по

По
пились
ства),

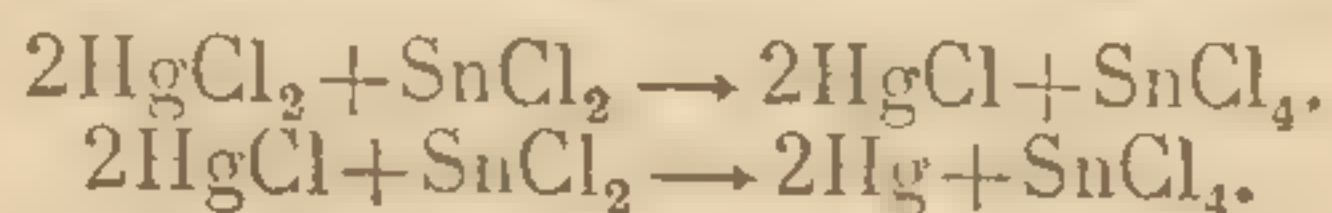
Оса
после
тью (с

¹ Д
[SnCl(O

РТУТЬ

Реакции. 1. Каплю раствора наносят на медную (латунную) пластинку, свежеччищенную от окислов: получается серое пятно, которое при растирании кусочком фильтровальной бумаги становится *серебристоблестящим* (образование амальгамы).

2. Каплю раствора смешивают с несколькими каплями свежеприготовленного раствора двуххлористой соли олова¹, получается белый осадок (HgCl), сереющий от выделения металлической ртути:



3. В исследуемый раствор (лучше помещенный в банку с притертой пробкой) бросают одну, две или несколько медных (латунных) спиралей, приготовленных из возможно более тонкой проволоки. Спустя сутки спирали вынимают, промывают сначала дистиллированной водой, затем спиртом и, наконец, эфиром. По испарении эфира спираль помещают в запаянную с одного конца узенькую трубочку (например, 16—18 см длины), диаметр которой немного превышает диаметр спирали, так что спираль свободно вынимается из трубочки. В трубочку ранее помещают небольшой кристаллик иода и на месте спирали осторожно нагревают и накаливают при помощи микрогорелки, вращая трубочку. Выше спирали трубочку обвертывают узкой полоской фильтровальной бумаги, слегка смоченной водой (для охлаждения возгоняющейся подной ртути) (рис. 24). При этом в охлажденной части трубочки получается *красное или желтое кольцо подной ртути*. Затем осторожно вынимают первую спираль, повторяют операцию со второй спиралью, с третьей и т. д. При получении желтого кольца на него действуют парами иода, вынув спираль и осторожно нагревая кристаллик иода на дне пробирки (не допуская быстрой возгонки всего иода).

Полученное красное кольцо подной ртути дает возможность судить о количестве ртути и тем подготовить выбор метода для количественного определения. Более того, красное кольцо HgI_2 может быть в дальнейшем использовано для количественного определения ртути.

Под микроскопом наблюдаются характерные кристаллики красной подной ртути в виде ромбических пластинок красного цвета.

По окончании реакции вынимают остатки иода, если они сохранились, и трубку осторожно запаивают (вещественные доказательства), сохраняя в темном месте.

Осаждение ртути медью (латунью) непосредственно из жидкости после разрушения органических веществ. При отравлениях ртутью (см. ниже) смерть иногда наступает довольно быстро, что дает

¹ Для удаления образующейся при растворении хлорокиси олова $[\text{SnCl}(\text{OH})]$ добавляется соляная кислота.

возможность открыть более или менее значительные количества ее, осаждаемые по общему методу — сероводородом. Но часто острое отравление протекает очень медленно: смерть наступает через 1—2 недели. В этих случаях в трупе могут остаться количества ртути, уже не осаждаемые сероводородом¹.

Поэтому, когда обстоятельства дела, протокол вскрытия и т. д. дадут соответствующие указания на возможность присутствия ртути, а по общему ходу анализа ртуть не открывается, приступают к осаждению медью (латунью).

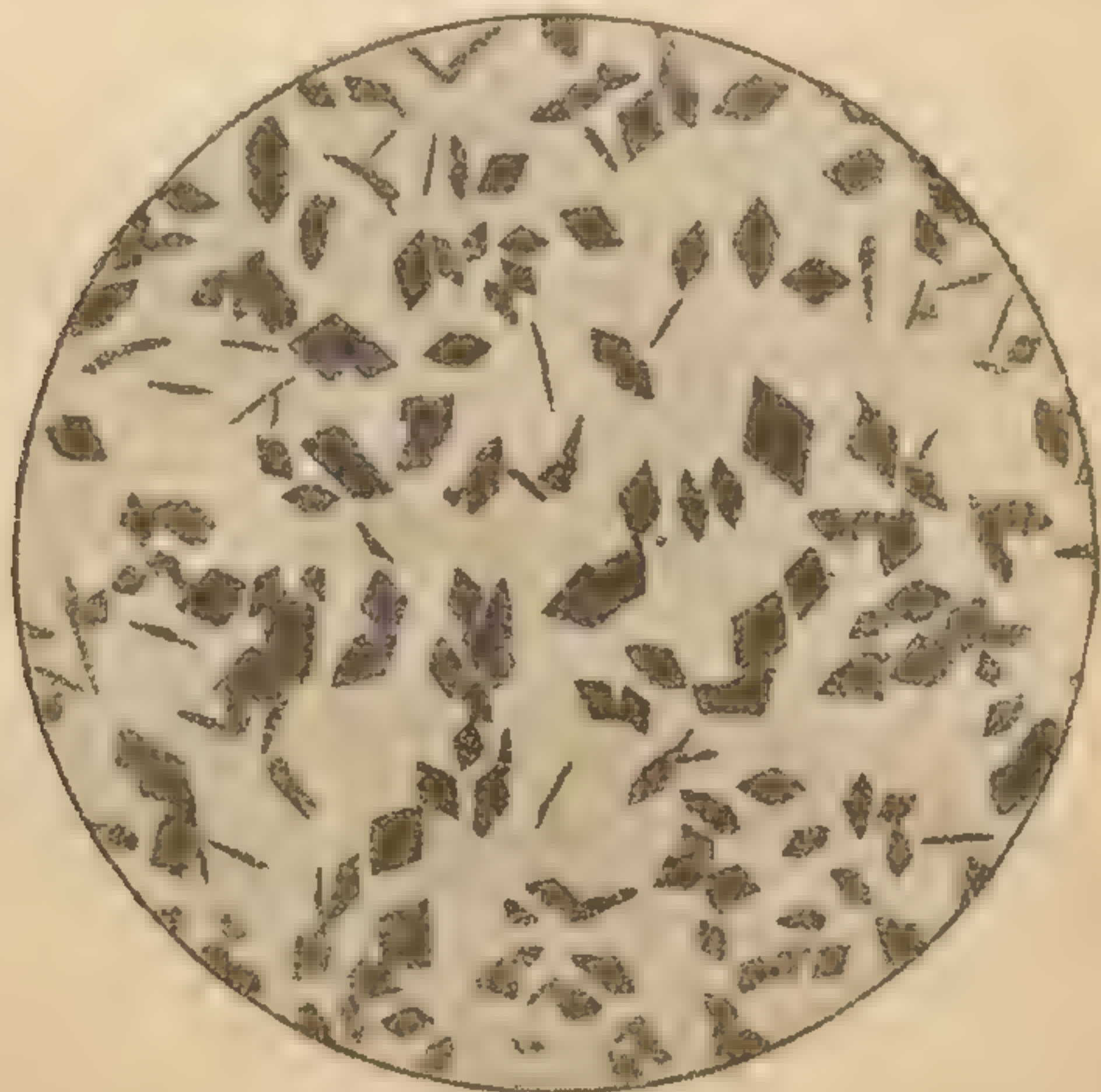


Рис. 24. Кристаллы HgI_2 под микроскопом.

Ход исследования². а) *Осаждение ртути на медь.* В жидкость, полученную после разрушения органических веществ, полностью освобожденную от окислителя и имеющую резко кислую реакцию на лакмус, опускают восемь спиралей, приготовленных из медной проволоки длиной 10 см, диаметром 0,2 мм и проверенной на отсутствие ртути. Спустя 72 часа спиралю извлекают, последовательно промывают дистиллированной водой, этиловым спиртом, эфиром и подвергают возгонке с дважды сублимированным кристаллическим йодом, независимо от того, произошло или нет внешне определяемое изменение цвета спиралей.

¹ Это часто приводило к тому, что ртуть оставалась неоткрытой (случай повторных экспертиз в Государственном научно-исследовательском институте судебной медицины).

² Описание принадлежит А. Ф. Рубцову.

б) В
дения е
щенные
длиной
рок дае
спираль
четыре.

Возг
гревани
товой г
чезнове
Для ра
рожно
возгона
ния воз
нии 1—
мощью
По оков
ся, а в
произво
ров под

При
полност
чение д
ной рту

в) И
воначал
скопом.
в зави
личной
сталлов

Мик
ской фо
отдельн
цвета; н
наблюда
в форме
произво
темпера
кристал
последн
цвета.

г) К
легко со
венным
жаева,
тику. 3
(0,5 γ).

б) *Возгонка осажденной ртути.* Для возгонки ртути и перевода ее в подвид употребляются предварительно тщательно очищенные и прокаленные в пламени спиртовой горелки пробирки длиной 10—12 см и диаметром 0,5—0,6 см. Такой диаметр пробирок дает возможность подвергать одновременно возгонке четыре спирали и после удаления обработанных спиралей — остальные четыре.

Возгонка ртути должна производиться равномерным нагреванием в месте нахождения спиралей на слабом пламени спиртовой горелки — держа пробирку над пламенем, затем, после исчезновения паров иода, в пламени горелки до слабого каления. Для равномерного нагревания спиралей пробирка должна осторожно вращаться вокруг своей оси. Для улучшения конденсации возгона иодида ртути, получения плотных колец и предотвращения возможных при нагревании потерь ртути пробирка на расстоянии 1—2 см от верхнего конца спиралей должна охлаждаться с помощью полоски фильтровальной бумаги, смоченной холодной водой. По окончании возгонки и охлаждении пробирки спирали удаляются, а в пробирку вносится вновь маленький кристаллик иода и производится очень осторожное нагревание до исчезновения паров иода.

При этой операции желтая модификация иодида ртути полностью превращается в красную, что имеет немаловажное значение для последующего количественного определения осажденной ртути.

в) *Исследование возгона.* Полученный возгон иодида ртути первоначально исследуется невооруженным глазом, затем под микроскопом. Микроскопическая картина может представлять собой, в зависимости от количества ртути, сплошное кольцо различной ширины и плотности или отдельные группы кристаллов.

Микроскопическая картина — одиночные кристаллы ромбической формы, красного цвета, различного размера или сростки из отдельных кристаллов, расположенных в виде участков красного цвета; иногда одновременно с кристаллами красного цвета могут наблюдаться прямоугольные пластинки желтого цвета. Различие в форме и цвете кристаллов зависит от температуры, при которой производится возгонка ртути с кристаллическим иодом: чем выше температура, тем легче и тем в большем количестве образуются кристаллы желтого цвета. Нагреванием с кристалликом иода последние легко превращаются в модификацию красного цвета.

г) *Количественное определение.* Методом, дающим возможность легко сочетать качественное открытие ртути по иодиду с количественным определением, является колориметрический метод Полежаева, перенесенный А. Ф. Рубцовым в судебнохимическую практику. Этот метод является специфичным и чувствительным (0,5 γ).

Возгон иодида ртути двукратно (по 2 мл) обрабатывается раствором вода¹ (поглотительный раствор). Растворы соединяются вместе и переносятся в пробирку для колориметрирования, содержащую 3 мл составного раствора². Содержимое пробирок тотчас тщательно перемешивают многократным встряхиванием. Одновременно с колориметрируемой пробой готовится стандартная шкала: в семь колориметрических пробирок, начиная со второй, вносятся из микробюретки соответственно: 1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1 мл стандартного раствора³.

Объем жидкости во всех пробирках доводится поглотительным раствором до 4 мл. В первую стандартную пробирку вливается 4 мл поглотительного раствора (слепой опыт). После этого в каждую пробирку поочередно и по возможности одновременно с пробами вносятся по 3 мл составного раствора⁴. Приготовленная таким образом шкала отвечает содержанию (в пересчете на металлическую) ртути в гаммах 1, 2, 4, 6, 8 и 10.

Проба и стандартная шкала сравниваются через 10 минут после их приготовления. Перед колориметрированием для перевода частично осевшего осадка во взвешенное состояние необходимо тщательно встряхнуть все пробирки.

Цвет колориметрируемых смесей зависит от количества ртути, и раствор бывает окрашенным в цвета от слабо желтовато-розового до оранжевого.

Методом осаждения ртути на медь при исследовании внутренних органов (в количествах до 300 г), подвергнутых разрушению органических веществ, с достоверностью открываются 0,02 мг ртути. Осажденная ртуть легко определяется количественно колориметрическим методом Полежаева.

Обычным качественным анализом с осаждением сероводородом удается открыть 1 мг ртути в пробе.

¹ Поглотительный раствор для количественных определений по этому способу готовят следующим образом: 2,5 г очищенного возгонкой кристаллического иода и 30 г иодида калия (KI) растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды и объем раствора доводят до 1 л.

² Составной раствор: в мерный цилиндр к одному объему раствора хлорида или сульфата меди ($\text{Cu Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — 7 г в 100 мл воды или $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — 10 г в 100 мл воды) приливают два объема раствора сульфита натрия (примерно 2,5 н. раствор, $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), перемешивают стеклянной палочкой до полного растворения образующегося осадка, к прозрачному раствору приливают полтора объема раствора бикарбоната натрия (8 г в 100 мл воды) и все снова тщательно перемешивают стеклянной палочкой до полного растворения образующегося осадка; к прозрачному раствору приливают полтора объема раствора бикарбоната натрия и все снова тщательно перемешивают стеклянной палочкой. Готовый составной раствор тотчас же переливают в бюретку, из которой им и пользуются при анализе. Составной раствор готовится непосредственно перед анализом.

³ Стандартный раствор с содержанием 0,01 мг металлической ртути в 1 мл. Для этого растворяют 0,1353 г сулемы в небольшом объеме поглотительного раствора и им же доводят объем раствора до 1 л. Полученный раствор, содержащий 0,1 мг металлической ртути в 1 мл, разбавляют в 10 раз поглотительным раствором

⁴ С успехом можно пользоваться шкалой, содержащей до 20 γ ртути.

Д:
в пр
затем
откры
риале
включ
От
слоты
массы
(разру

ных х
следов
АМН С
иногда
с пара
в инст
возмо
количе
По
присое
ласкив

1 Т
ной мед
2 С.

Другими словами, этот метод открытия ртути, предложенный в практике судебнохимической лаборатории А. В. Степановым, а затем разработанный с привлечением метода Н. Г. Полежаева к открытию и определению малых количеств ртути в трупном материале А. Ф. Рубцовым¹, в 50 раз чувствительнее обычного метода, включающего осаждение сероводородом.

Открытие ртути после разрушения смесью серной и азотной кислоты. Разрушение объектов (трупный материал, кровь, рвотные массы, содержимое желудка и т. д.) смесью серной и азотной кислоты (разрушение хлором не идет до конца) по опыту многих судебно-

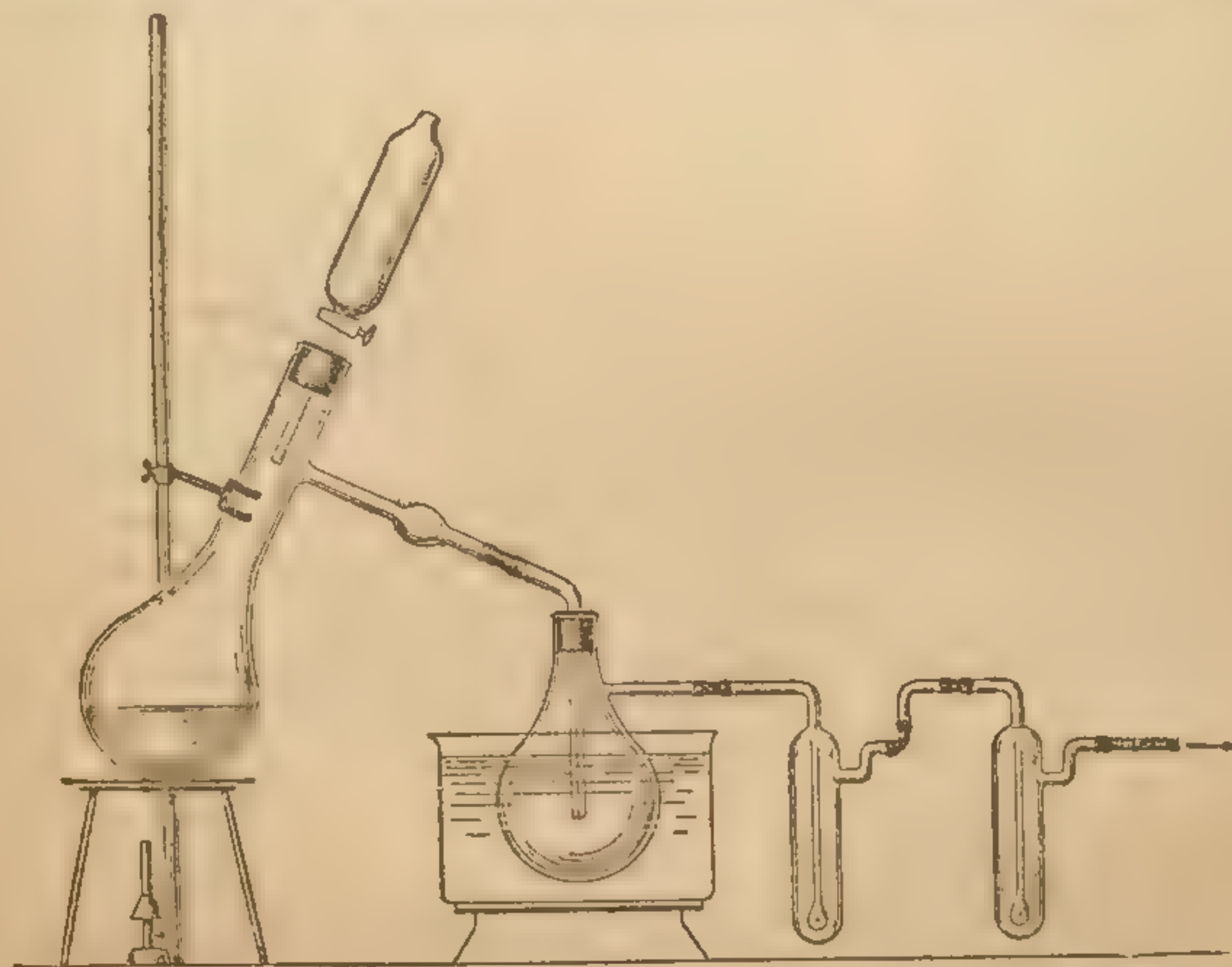


Рис. 25. Прибор для улавливания соединений ртути при разрушении органических веществ.

ных химиков приводит к значительным потерям ртути. По исследованиям Института профзаболеваний и гигиены труда АМН СССР² потери ртути при этом методе разрушения достигают иногда 60%. Для предупреждения улетучивания соединений ртути с парами воды, кислотами и другими продуктами окисления в институте была сконструирована установка (рис. 25), дающая возможность определять ртуть при специальных заданиях (малых количествах объекта) без значительных потерь.

По окончании разрушения содержимое газовых поглотителей присоединяется к содержимому колбы с объектом; все сосуды ополаскиваются азотной кислотой и также сливаются в колбу с объек-

¹ Труды Государственного научно-исследовательского института судебной медицины, 235, 1949.

² С. Л. Гинабург.

том. По удалении окислов азота сернокислый раствор последует на ртуть.

Для количественного определения ртути в этих случаях рекомендуют метод, основанный на переведении ртути в подную ртуть, растворимую в эфире и почти нерастворимую в воде¹. Для этого сернокислый раствор разводится водой до 25% содержания H_2SO_4 . 25 мл раствора повторно (3 раза) в течение 5 минут извлекают 15 мл 0,5% раствора сублимированного йода в этиловом эфире, затем один раз 15 мл чистого эфира. Подэфирные и эфирную вытяжки сливают вместе и промывают водой (по 10 мл) до нейтральной реакции на лакмус промывных вод. Затем эфирные вытяжки переносятся в фарфоровую чашку, эфир удаляется сначала при комнатной температуре, потом на теплой водяной бане. Остаток обрабатывается 10 мл 0,5% раствора йода в 3% растворе KJ и ртуть определяют далее по методу Полежаева (стр. 183).

Испытание на присутствие хлорной ртути (сулемы $HgCl_2$) при больших количествах найденной ртути². Исследуемый объект, например, содержимое желудка, извлекают, взбалтывая с эфиром. Эфирную вытяжку фильтруют и испаряют при комнатной температуре. Остаток растворяют в нескольких каплях воды и с раствором производят реакции на ртуть и ионы хлора. *Содержание ртути, превышающее ее следы, может быть при наличии сулемы.*

В эфирное извлечение переходят также подная и цианистая ртуть. Первая из них нерастворима в воде. При действии на раствор цианистой ртути порошка металлического алюминия выделяется *синильная кислота* (HCN).

Далее при действии на раствор цианистой ртути *сульфида аммония* получается черный осадок сульфида ртути, а раствор будет содержать роданат аммония (NH_4CNS). Ион роданистой кислоты открывается действием на фильтрат, подкисленный соляной кислотой, раствора хлорного железа.

Заключение о переходе в эфирное извлечение сулемы (и других растворимых в эфире солей ртути) нужно делать с большой осторожностью, так как возможно, что насыщенный водой эфир растворяет и следы *нитратов ртути*.

Количественное определение. При больших количествах ртути возможно весовое определение.

Определенную часть раствора, содержащую соединение ртути, насыщают сероводородом. По отстаивании осадка его отфильтро-

¹ Н. Г. Полежаев, Извлечение йода ртути из кислого раствора, Гигиена и санитария, № 5, 34, 1946.

² Такое исследование возможно в свежих случаях отравления сулемой, когда большая часть ртути не только не выведена из организма, но и не вступила сполна в соединение с белковыми веществами. Исследование возможно с содержимым желудка при открытии значительного количества ртути и важно для отличия сулемы ($HgCl_2$) от менее ядовитой каломели, однохлористой ртути ($HgCl$).

выбавают, промывают, фильтр помещают в стаканчик, обливают водой и обрабатывают концентрированной соляной кислотой с добавлением брома (при слабом нагревании стакан покрывают часовым стеклом) ¹.

Далее раствор по разбавлении водой фильтруют, промывают стакан и фильтр и полностью удаляют бром током угольного ангидрида. Раствор снова насыщают сероводородом и фильтруют, собирая осадок на взвешенный фильтр или, что лучше, в тигель Гуча или тигель с пористым дном. Затем промывают холодной водой и спиртом. Для удаления серы осадок обрабатывают *сернистым углеродом* ². Далее CS_2 удаляют, промывая остаток алкоголем и эфиром, и по испарении эфира сушат фильтр с осадком (или тигель) при 100° до постоянного веса.

При малых количествах ртути из определенного количества раствора при *определенных условиях* получают кольцо подной ртути. Затем готовят эталоны — кольца подной ртути на 0,5, 0,4, 0,3, 0,2, 0,1, 0,05 и т. д. миллиграмма при *точно тех же условиях*, как из испытуемого раствора, и сравнивают ³.

О количественном определении частей миллиграммов ртути см. определение ртути в воздухе по методу Н. Г. Полежаева ⁴ (стр. 189), количественное определение ртути при специальных исследованиях на ртуть см. стр. 181.

Токсикологическое значение. Среди наиболее часто встречающихся ядов сулема ($HgCl_2$) занимает одно из первых мест. Широкое применение для дезинфекции делает сулему довольно доступной. До начала XX столетия у нас, особенно в деревне, при отравлениях ртутью фигурировала азотнокислая ртуть. Раствор металлической ртути в азотной кислоте, разведенной водкой [смесь азотной кислотой закиси и окиси ртути с гремучей ртутью $(C : NOHg)_n$], часто служил у знахарей для лечения сифилиса. Лечение нередко оканчивалось отравлением ⁵.

Через знахарей препарат поступал в руки широких слоев населения. Сулема нередко служит причиной случайных отравлений ⁶.

Большую роль играют отравления мелко раздробленной металлической ртутью (особенно при употреблении в больших количествах).

¹ Отделение от серы.

² Ф. П. Тредвелл, Количественный анализ.

³ Ввиду того что интенсивность окраски кольца подной ртути меняется при хранении, с эталонов при помощи красной краски делают копии, которыми затем и пользуются.

⁴ Н. Г. Полежаев, Методика определения паров ртути в воздухе, Гигиена и безопасность труда, № 5—6, 1934. Метод Н. Г. Полежаева вошел в повседневные исследования лабораторий по промышленно-санитарной химии.

⁵ Об этом свидетельствуют многочисленные дела, проходившие через Московское врачебное управление (1901—1917).

⁶ Часто эти отравления являются результатом небрежного хранения, что и повело к требованию подкраски раствором сулемы для дезинфекции.

пах¹ так называемой серой ртутной мази) и ртутными парами², которые особенно ядовиты и могут обусловить профессиональные отравления. Приготовление термометров, барометров, применение ртутных насосов при изготовлении лампочек накаливания и рентгеновских трубок и пр. часто влечет за собой поступление паров ртути в воздух рабочих помещений³.

Частные случаи открытия ртути. *Открытие в моче*⁴. К определенному количеству (500 мл, а еще лучше суточной порции) нефльтрованной мочи (фильтрация может повести к удалению ртути с осадившим ее белком) прибавляют 2—5 мл свежего куриного белка⁵ и 0,5 — 1 г хлористого натрия. Жидкость размешивают стеклянной палочкой и нагревают на водяной бане, пока белок не свернется в виде легко осаждающихся хлопьев. При щелочной и нейтральной реакции мочу осторожно подкисляют, прибавляя по каплям во время нагревания очень разведенной уксусной кислоты до слабокислой реакции (во избежание образования при избытке кислоты растворимого альбумината), что способствует образованию хорошо отделяющегося осадка. Осадок белка сплошь адсорбирует соединения ртути из раствора.

Осадок отфильтровывают через плотный фильтр, промывают, собирают с фильтра стеклянной палочкой, помещают в стакан или банку с притертой пробкой, приливают 25—30 мл соляной кислоты (не содержащей свободного хлора) удельного веса 1,19, размешивают белок стеклянной палочкой и в смесь помещают несколько тонких спиралей из свежеччищенной при помощи наждачной бумаги лагуниной проволоки. Смесь оставляют на сутки, по временам взбалтывая. Спустя сутки спирали вынимают, промывают водой, спиртом и эфиром. По испарении эфира спирали помещают в узкую сухую пробирку и налет Hg со спиралей возгоняют с подом, как это описано при общем ходе открытия (стр. 183).

По другому способу ртуть осаждают медью и далее определяют по способу Н. Г. Полежаева (см. ниже Определение паров ртути в воздухе)⁶.

По третьему способу⁷ свернувшийся белок отфильтровывают через воронку с пористым дном, промывают 2—3 раза теплой водой, переносят в чашку или стакан и заливают 10 мл 0,8% раствора КJ, тщательно перемешивают, через 15 минут фильтруют и ртуть определяют по методу Н. Г. Полежаева (см. ниже).

¹ Например, при втирании 10—15 г мази.

² Описывается случай смертельного отравления парами ртути при пролитии на нагретую плиту 2,4 г ртути.

³ Леман, Краткий учебник профессиональной гигиены, 195, 1923.

⁴ Способ Стуковенкова, вошедший в руководство по анализу мочи.

⁵ С. М. Гинзбург (Гигиена и санитария, № 8, 1948) предлагает для этой цели брать раствор яичного белка в физиологическом растворе 1:3.

⁶ Определение ртути в моче см. Е. Перегуд и Е. Кузьминская, Гигиена труда, т. 14, стр. 71, 1936; вклучено—см. Лабораторная практика, № 5, 36, 1937.

⁷ С. Гинзбург, Определение ртути в моче, Гигиена и санитария, № 8, 1948.

Следы ртути могут быть найдены в моче и частях трупа и без наличия отравления, например, при лечении ртутью, амальгамных зубных пломбах и у лиц, имеющих дело со ртутью (химики, физики, стеклодувы и пр.). В связи с этим нужно с большой осторожностью относиться к применению в токсикологическом анализе более чувствительных методов (как, например, спектроскопическое исследование; все это делает необходимым количественное определение).

Определение паров ртути в воздухе¹. Принцип метода. Метод основан на получении ртутно-меднойодистой соли — комплексного соединения формулы $\text{CuI} \cdot \text{HgI}_2$, вещества красного цвета. Данное вещество, примешиваясь в разных количествах к иодистой меди, соединению формулы CuI , веществу белого цвета, придает его густой взвеси окраску от желтовато-розовой до оранжево-красной.

Отбор пробы. Поглощение паров ртути из воздуха производится в два последовательно соединенных поглотительных прибора: первый — с 10 мл, второй — тоже с 10 мл поглотительного раствора². Скорость пропускания — 5 л в минуту (пылесос); всего пропускают от 300 до 600 л.

Определение. Приготовление шкалы и анализ пробы производятся одновременно.

Приготовление шкалы. Берут 8 колориметрических пробирок и, начиная со второй, вносят 0,05, 0,1, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 и 1 мл стандартного раствора³, содержащего 0,01 г металлической ртути в 1 мл. Затем доводят объем во всех пробирках до 4 мл поглотительным раствором. В первую, стандартную, пробирку (слепой опыт) вливают 4 мл одного поглотительного раствора. После этого в каждую пробирку поочередно и одновременно с пробами вливают по 3 мл составного раствора, тотчас же взбалтывая. Полученная при этом шкала отвечает следующему содержанию металлической ртути в миллиграммах: 0,0005, 0,001, 0,002, 0,004, 0,006, 0,008 и 0,01. Шкалой пользуются через 10 минут после ее приготовления.

Анализ пробы. Берут две колориметрические пробирки. В одну вливают 4 мл жидкости из первого поглотительного прибора, в другую — 4 мл жидкости из второго поглотительного прибора. Затем в каждую пробирку поочередно и одновременно со шкалой вливают по 3 мл составного раствора, тотчас же тщательно их взбалтывая. Пробы и шкалу сравнивают через 10 минут по их приготовлении. Перед сравнением для перевода частично осевшего осадка вновь во взвешенное состояние необходимо тщательно встряхнуть как пробирки с пробами, так и пробирки шкалы.

Расчет. Найдя количество ртути в 4 мл испытуемой жидкости первого поглотительного прибора, перечисляют это количество на весь объем находившейся в нем жидкости, т. е. 10 мл. Если же во

¹ Описание определения принадлежит Н. Г. Полежаеву.

² См. стр. 184.

³ См. стр. 184.

втором поглотительном приборе также найдена ртуть, результаты складывают. Сумму делят на количество литров протянутого воздуха и полученную величину умножают на 1 000. Таким образом, получают содержание ртути в миллиграммах в 1 м³ воздуха.

Чувствительность метода — 0,5 γ металлической ртути в колориметрируемом объеме.

Раздельное определение паров металлической ртути и HgCl_2 в воздухе¹. Для одновременного раздельного определения сулемы и паров металлической ртути, находящихся совместно, исследуемый воздух протягивают через 4 последовательно соединенных газовых поглотителя — первые три с глицерином для поглощения сулемы, последний четвертый — с поглотительным раствором для паров ртути. Определенные объемы поглощающей жидкости разбавляются затем соответствующим объемом воды и исследуются, как описано выше.

ВИСМУТ

Реакции. 1. Несколько капель испытуемого раствора смешивают с несколькими каплями подкисленного соляной кислотой свежеприготовленного раствора (SnCl_2) и нагревают для исключения ртути, восстанавливаемой в кислом растворе. Затем прибавляют раствора SnCl_2 в избытке едкого натра². При наличии висмута без нагревания получается *черное окрашивание*.

2. К раствору соли висмута прибавляют водного аммиака: получается белый осадок, нерастворимый в избытке реактива (отличие от кадмия) и нерастворимый в присутствии виннокаменной кислоты (отличие от сурьмы).

3. Серная кислота не дает осадка в растворе висмута (отличие от свинца).

4. Сероводород дает с солями висмута черный осадок.

5. Каплю солянокислого раствора висмута смешивают с каплей раствора подида калия: получается желтое, оранжевое (до красного) окрашивание. При отсутствии кислоты подид калия дает черный осадок — BiI_3 . Раствор BiI_3 в подиде калия при самопроизвольном испарении дает желтые или бурокрасные кристаллы (под микроскопом — вытянутые призмы).

Количественное определение. Слабокислый раствор насыщают сероводородом, отфильтровывают осадок через тигель с пористым дном, промывают сероводородной водой, затем алкоголем и свежеперегнанным сернистым углеродом³ до тех пор, пока по испарении сернистого углерода на часовом стекле не будет получаться остатка.

Далее промывают алкоголем, эфиром и по испарении эфира сушат при 100° и взвешивают.

¹ Описание принадлежит О. Д. Хализовой.

² Берут готовый раствор, чтобы убедиться, что почернение не обусловливается за к и с ь ю олова, что может быть при большом количестве щелочи.

³ Ф. Тредвелл, Количественный анализ, удаление серы.

Токсикологическое значение. Несмотря на широкое применение основного нитрата висмута как лекарства (что часто ведет к нахождению его при исследовании внутренних органов трупов, рвотных масс и т. д.), наблюдались, хотя и редко, случаи отравления висмутом¹, особенно при введении в кровь комплексных препаратов².

Вопрос об ядовитости препаратов висмута приобретает интерес в настоящее время вследствие применения препаратов висмута при лечении сифилиса³.

Карбонат висмута находит применение в косметике, вследствие чего судебному химику приходится с ним встречаться.

МЕДЬ

Реакции. 1. Часть испытуемого раствора помещают в фарфоровый тигель (или чашечку) чисто белого цвета, прибавляют аммиака до ясного запаха и сравнивают полученную окраску с окраской равного количества испытуемого раствора (без аммиака), налитого в такой же тигель или чашечку; при наличии меди получается синяя или синеватая окраска комплексной соли.

2. Испытуемый раствор слабо подкисляют уксусной кислотой и прибавляют по каплям разведенный (1 : 20) раствор желтой кровяной соли $K_4[Fe(CN)_6]$: в зависимости от концентрации появляется красноватый осадок или красное окрашивание вследствие образования коллоидального ферроцианида меди — $Cu_2Fe(CN)_6$.

3. На платиновой пластинке капля испытуемого раствора дает красный налет металлической меди.

Количественное определение. При больших количествах медь осаждают сероводородом. CuS промывают сероводородной водой, остаток на фильтре растворяют при помощи азотной кислоты (разведенной двумя частями воды) и выпаривают на водяной бане во взвешенном фарфоровом тигле досуха. Остаток прокалывают до постоянного веса и взвешивают окись меди (CuO).

Весовое определение при меньших количествах может быть произведено осаждением металлической меди во взвешенной платиновой чашке. Налет промывают, высушивают и взвешивают металлическую медь⁴.

¹ Были случаи, когда отравление висмутом в действительности обуславливалось сопровождающими его мышьяком, теллуrom, свинцом.

² Имеются в виду препараты, не разлагаемые водой, как, например, комплексная соль, полученная из лимоннокислого висмута и буры.

³ Об открытии висмута как доказательстве лечения им сифилиса см. работу Иванникова (Бюллетень по вопросам судебной медицины, № 1, 24, 1939). Автор применял спектроскопическое исследование.

Этот метод дает возможность открывать такие следы висмута, которые уже не могут иметь значения судебно-медицинского доказательства отравления, но указывают на лечение висмутом.

⁴ Об электролитическом осаждении меди см. I. Gadamer, Lehrbuch der chemischen Toxikologie, 2 Aufl., 233, 1924.

Для малых количеств (приблизительно 1—10 мг) возможно лишь *объемное и колориметрическое определение*.

Объемное определение. Определенный объем азотнокислого раствора выпаривают *до суха*, остаток растворяют в 25 мл нормального раствора серной кислоты, прибавляют (в колбочке с притертой пробкой) 0,2 г подида калия и 10 мл 10% раствора роданата аммония. Выделившийся под *точас* же титруют 0,1 н. или 0,01 н. раствором гипосульфита натрия (индикатор — крахмальный клейстер).

Ход реакции.

- 1) $\text{CuSO}_4 + 2\text{KJ} \rightarrow \text{CuJ}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$,
- 2) $\text{CuJ}_2 \rightleftharpoons \text{CuJ} + \text{J}$,
- 3) $\text{CuJ} + \text{NH}_4\text{CNS} \rightarrow \text{CuCNS} + \text{NH}_4\text{J}$.

Роданат аммония делает реакцию разложения подида меди полной, переводя CuJ в нерастворимую CuCNS .

Колориметрическое определение. Приготавливают эталоны растворением чистого (несколько раз перекристаллизованного) сульфата меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$); растворы содержат части миллиграмма меди, например, в 10 мл; их подкисляют равными количествами разведенной уксусной кислоты, прибавляют равное число капель разведенного раствора желтой кровяной соли (K_4FeCN_6) и сравнивают с таким же количеством испытуемого раствора, к которому прибавлены те же количества уксусной кислоты и ферроцианида калия.

Токсикологическое значение. Исследование внутренних органов трупов при отравлении солями меди приходится производить не часто, но зато часто приходится исследовать рвотные массы, остатки пищи и пр. на наличие в них солей меди.

Приготовление пищи в плохо луженой посуде, оставление по охлаждению сваренного варенья в медном тазу влекут за собой отравления¹.

Для придания зеленого цвета растительным консервам (зеленому горошку, кукурузе, огурцам и т. д.) овощи часто варят или сквашивают в присутствии медной монеты. Переходящая в раствор медь отчасти замещает магний в хлорофилле, образуя *филлоцианокислую медь* (по Чирху).

Продажный *клюквенный экстракт* (сгущенный сок) готовится в посеребренных медных котлах, но в случаях повреждения слоя серебра происходит переход в экстракт большего или меньшего количества меди.

В случаях профессиональных отравлений рабочих медь часто

¹ В отсутствии воздуха медь нерастворима в органических кислотах, что имеет место при варке варенья, когда пары воды не дают доступа воздуху. При охлаждении, а следовательно, доступе воздуха медь окисляется и окислы растворяются в кислой (а также содержащей жиры) жидкости.

поступа
ком и

Шип
меди
ний²,
людей,
незнач

В о
ряд авт
частью

Все
хожден
дать во
найдени
наприм
введен

Сре
и карб
меди (п
уксусн

Рас
волос;
раствор

Час
ный го
и т. п.

в кол
(стр.

с нитр
При

поступ
Пр
ма, а
наприм

медь (с
От

произв
па мед
Ко

санны
¹ К
200—20
под сом

В прот
содерж
отравил
² К

вые пл
ных —
13 Суд

поступает в организм вместе с другими металлами — свинцом, цинком и т. д., вызывая комбинированные отравления ¹.

Широкое распространение меди в природе ведет к нахождению меди во многих растениях, например, в семенах бобовых растений ², в бычьей печени, а также во внутренних органах трупов людей, особенно пожилых, у которых почти всегда можно найти незначительное количество меди.

В организме человека настолько часты нахождения меди, что ряд авторов считает медь нормальной и необходимой составной частью организма.

Все это указывает на особенную необходимость в случае нахождения меди производить количественное определение, чтобы дать возможность судебным врачам и суду решить, является ли найденная медь естественной составной частью данного объекта, например, зеленого горошка, внутренних органов трупа и т. д., или введена умышленно (для окраски консервов или для других целей).

Среди соединений меди наиболее часто встречаются сульфат и карбонат меди, окись меди, основная мышьяковистокислая соль меди (швейнфуртская зелень) (стр. 170) и ярь-медянка, основная уксуснокислая соль меди.

Раствор сульфата меди иногда применяется в виде краски для волос; второй жидкостью для окраски при этом способе является раствор сульфида натрия или аммония.

Частные случаи открытия меди. *Открытие в консервах (зеленый горошек, огурцы и т. д.) и других растительных (мука, хлеб и т. п.) объектах.* При исследовании на медь названных продуктов в количестве 50—100 г и более возможно простое сжигание (стр. 136). Возможно также разрушение и серной кислотой с нитратом аммония (стр. 133).

При исследовании водки и пива их выпаривают и с остатком поступают, как при исследовании консервов.

При открытии меди в воде 1—2 л ее выпаривают до малого объема, а при сточных водах досуха с дополнительным разрушением, например, по Степанову, а затем исследуют общими реакциями на медь (стр. 191) и производят количественное определение.

Открытие меди в пыли рабочих помещений в случае надобности производится аналогично открытию свинца общими реакциями на медь (стр. 191).

Количественное определение производится по одному из описанных способов (стр. 191).

¹ К. В. Леман (Краткий учебник профессиональной гигиены, стр. 200—201, 1923), отрицая возможность хронического отравления медью, берет под сомнение и случаи острого отравления медью при переходе ее в пищу. В противоречии с этим стоят случаи отравления клюквенным вареньем, содержащим медь, бывшие объектами исследований. Так, в одном случае отравилась семья из четырех человек.

² К. В. Леман (Arch. Hyg., 24, 1895) указывает, что часто стручковые плоды содержат 14 и более миллиграммов меди на 1 кг, а органы животных — до 11,9 мг на 100 г объекта.

ОБРАБОТКА ФИЛЬТРАТА II ОТ ОСАДКА II (ФИЛЬТРАТА ОТ ОСАЖДЕНИЯ СЕРОВОДОРОДОМ В КИСЛОМ РАСТВОРЕ)

(схему исследования см. на стр. 203)

Фильтрат от осаждения сероводородом в тех случаях, когда органические вещества разрушались при помощи соляной кислоты и хлората калия, содержит большое количество органических веществ, мешающих полному осаждению железа и хрома. В связи с этим необходимо дополнительное разрушение органических веществ. Жидкость выпаривают досуха, остаток нагревают в колбе Кьельдаля с *возможно малым* количеством серной кислоты до тех пор, пока жидкость не станет бесцветной и прозрачной. Значительно ускоряет операцию прибавление небольших количеств нитрата аммония.

Полученную жидкость по разбавлении водой и удалении окислителя или первоначальный фильтрат от сероводорода при разрушении объекта серной кислотой и нитратом аммония или смесью серной и азотной кислоты смешивают с аммиаком до резко щелочной реакции, слабо нагревают и снова насыщают сероводородом, не обращая внимания на образовавшийся от аммиака осадок окислов железа, фосфорнокислого кальция и т. п.

Спустя сутки осадок, обычно черный от FeS, отфильтровывают (осадок II), промывают сероводородной водой и водой, затем, не снимая с фильтра, растворяют при помощи разведенной азотной кислоты (1:5). Раствор выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане досуха (закисная соль железа при этом окисляется), остаток растворяют в небольшом количестве воды, прибавляют хлорида аммония, *избыток аммиака* нагревают и фильтруют горячий раствор. В осадке VIII могут быть гидроксиды железа, хрома и алюминия, в фильтрате VIII — цинк и марганец.

Осадок испытывают на присутствие *хрома*, сплавляя малое количество его с шариком буры на платиновой проволочке: в присутствии хрома получается *изумруднозеленый перл*.

В этом случае весь осадок сплавляют с карбонатом и нитратом натрия в фарфоровом тигле. Сплав по охлаждению извлекают горячей водой и отфильтровывают нерастворимый остаток, состоящий преимущественно из окиси железа. Фильтрат испытывают на хром (хромовую кислоту):



Фильтрат от осаждения аммиаком подкисляют уксусной кислотой и снова насыщают сероводородом: при этом цинк осаждается в виде белого сульфида цинка (ZnS). Кобальт и никель, не имеющие токсикологического значения, могли бы выпасть в виде сульфидов, окрасив сульфид цинка в черный цвет. Замена уксусной кислоты

муравьиной мешает осаждению кобальта и никеля, при этом при пропускании H_2S в горячий раствор осаждается только цинк.

Из фильтрата по подщелачиванию едким натром выпадают окислы марганца.

ОТКРЫТИЕ ЦИНКА, МАРГАНЦА И ХРОМА

ЦИНК

Открытие. Осадок от сероводорода из подкисленного уксусной кислотой раствора (см. выше), не снимая с фильтра, растворяют в возможно малом количестве разведенной соляной кислоты. Фильтрат промывают водой и вместе с промывной водой выпаривают в маленькой фарфоровой чашечке на водяной бане досуха, остаток растворяют в возможно малом количестве воды (при следах остатка в нескольких каплях) и испытывают на цинк.

1. Капля раствора, подкисленная каплей разведенной уксусной кислоты, дает при смешивании с каплей сероводородной воды белый осадок или муть. Осадок растворяется от соляной кислоты и снова появляется от добавления ацетата натрия.

2. Каплю раствора смешивают с каплей разведенного раствора ферроцианида калия $K_4Fe(CN)_6$; появляется белый осадок или муть железистосинеродистого цинка. Осадок растворяется в едком натре.

3. Каплю раствора смешивают с каплей разведенного раствора нитрата кобальта $Co(NO_3)_2$. Жидкость «всасывают» кусочком фильтровальной бумаги, которую затем сжигают; зола в присутствии цинка окрашивается в зеленый цвет (зелень Ринмана).

Зола, запаянная в трубочку, может служить как вещественное доказательство. Реакцией образования зелени Ринмана можно открыть 0,5 мг Zn^{++} . Вследствие большой чувствительности этой реакции и возможности нахождения следов цинка повсюду при проведении одной этой реакции и вынесении из нее заключения нужна большая осторожность.

Количественное определение. При достаточном количестве цинка, что видно по осадку сульфида цинка, возможно весовое определение. Полученный в ходе анализа сульфид цинка растворяют в разведенной азотной кислоте, раствор выпаривают на водяной бане в фарфоровом тигле и слабо прокалывают (очистка от следов железа). Остаток обрабатывают водой с добавлением муравьиной кислоты. Раствор фильтруют, фильтр промывают, фильтрат вместе с промывной водой снова насыщают сероводородом. Промытый осадок сульфида цинка растворяют снова в разведенной азотной кислоте, снова выпаривают и слабо прокалывают.

Полученную окись цинка для окончательной очистки растворяют в возможно малом количестве разведенной соляной кислоты. К раствору прибавляют без нагревания по каплям раствор карбо-

ната натрия до появления муты и нагревают до кипения ¹. Затем прибавляют 2 капли 1% спиртового раствора фенолфталеина, приливают раствора бикарбоната натрия до розового окрашивания. Полученный осадок отфильтровывают горячим, промывают горячей водой до тех пор, пока 20 капель промывной жидкости не будут по выпариванию давать остатка, высушивают, переносят, по возможности полно, во взвешенный фарфоровый тигель. Фильтр во избежание улетучивания образующихся при восстановлении углем следов цинка сжигают *при возможно низкой температуре*, золу помещают в тигель, *слабо* прокаливают и взвешивают по охлаждению окись цинка. Количество окиси, умноженное на 0,8034, равно количеству металлического цинка.

При меньших количествах цинка раствор его титруют ферроцианидом калия $K_4Fe(CN)_6$. Конец реакции узнается по капельному методу. На фильтровальную бумагу наносят капли раствора хлорида трехвалентного железа ($FeCl_3$). К последующей жидкости постепенно прибавляют титрованного раствора ферроцианида калия, взбалтывают и при помощи тонкой стеклянной палочки каплей смеси смачивают пятно хлорида трехвалентного железа: появление (образование берлинской лазури) — конец реакции. Титр ферроцианида калия устанавливается по химически чистому цинку. Количество цинка в продажном металлическом цинке может быть определено весовым путем. Навеска цинка растворяется в соляной кислоте.

При малых количествах цинка возможно лишь нефелометрическое определение при помощи $K_4Fe(CN)_6$.

Испытуемую пробу (5—10 мл) и ряд стандартных растворов, приготовленных разбавлением раствора перекристаллизованного сульфата цинка ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$), помещают в колориметрические пробирки, слабо подкисляют (в нейтральных растворах чувствительность ниже) и доводят до равных объемов; затем в пробирки прибавляют равные количества $K_4Fe(CN)_6$ и сравнивают появившуюся муть. Как всегда, необходим слепой опыт с дистиллированной водой, слабо подкисленной тем же количеством кислоты, как в пробе и стандартных растворах.

Токсикологическое значение. Смертельных отравлений цинком почти не наблюдалось, хотя острые и хронические отравления им встречаются довольно часто. Неоднократно наблюдались случаи острого отравления вследствие хранения продажных соевых огурцов в посуде из оцинкованного железа (ведрах), а также варки пищи в оцинкованных сосудах ².

¹ При этом большая часть цинка выпадает в виде зернистого карбоната цинка (Ф. П. Тредвелл, Количественный анализ).

² Известен случай массового отравления детей клюквенным киселем в одной московской школе. Исследование рвотных масс обнаружило присутствие в них большого количества цинка. Последующее расследование установило, что кисель готовился в оцинкованной посуде.

Имеют место и профессиональные отравления цинком¹.

Присутствие цинка в почве влечет за собой поступление следов его в растения, затем в животные организмы и, следовательно, в пищевые продукты.

В связи с широким распространением цинка в промышленности и в повседневной жизни его часто находят в частях трупа, подобно меди (вне случаев каких-либо отравлений).

Поэтому при обнаружении цинка необходимо его количественное определение; нужна также большая осторожность при вынесении судебными врачами заключения об отравлении цинком.

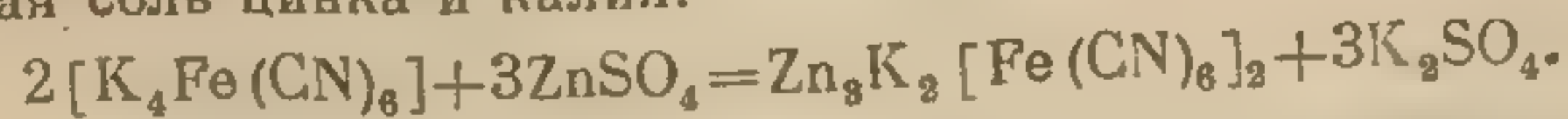
Частные случаи открытия цинка. Открытие в пищевых и вкусовых продуктах. Разрушение органических веществ может производиться *серной кислотой и нитратом аммония* (стр. 133). Применение простого сожжения повело бы к восстановлению соединений цинка в металлический цинк и потере последнего. Для исследования берется до 25 г объекта. Полученную жидкость по разбавлению водой (стр. 155) осаждают сероводородом (As, Cu и др.). Фильтрат от осаждения сероводородом подщелачивают аммиаком и снова насыщают сероводородом. Остаток сернистых соединений (главным образом сернистого железа) растворяют в разведенной азотной кислоте, раствор выпаривают досуха, остаток растворяют в соляной кислоте, осаждают аммиаком гидроксид железа, отфильтровывают, фильтрат подкисляют уксусной кислотой (или муравьиной) и осаждают сероводородом сульфид цинка (реакции цинка см. стр. 195).

Количественное определение см. стр. 195.

Открытие цинка в моче и пыли. Наиболее часто приходится иметь дело с открытием и количественным определением цинка в *моче и пыли* (окись цинка). Для открытия цинка в моче ее выпаривают, остаток разрушают серной кислотой и нитратом аммония, поступая далее так же, как при исследовании пищевых продуктов.

Для открытия цинка в оседающей пыли ее собирают на определенного размера глянцевитую бумагу. Пыль взвешивают, органические вещества разрушают серной кислотой и нитратом аммония, поступая так же, как при исследовании пищевых продуктов.

Определение цинка в воздухе². Метод основан на образовании белой мути с ферроцианидом калия в слабо уксуснокислой среде. При действии на соли цинка избытка ферроцианидов образуется двойная соль цинка и калия:



Определению мешают железо и органические вещества, от которых необходимо освободиться перед началом анализа. Определению также мешает медь, которую удаляют сероводородом.

¹ В этих случаях часто находят совместное присутствие цинка, свинца и других металлов.

² Описание принадлежит Б. И. Миндливой.

Отбор пробы. На производстве исследуемый воздух протягивается мотором через две последовательно соединенные гофрированные трубки, наполненные ватой. У входного отверстия вата смачивается 3—5 мл 10% азотной кислоты. Воздух протягивается со скоростью 5—10 л в минуту. С ватой ставится предварительно слепой опыт.

Ход определения. В лаборатории вату из трубок обрабатывают (в стакане) горячей 10% азотной кислотой, затем горячей дистиллированной водой и отжимают на воронке с пористым дном (при помощи водоструйного насоса). Раствор фильтруют, переносят в фарфоровую чашечку и выпаривают на водяной бане досуха. Сухой остаток обрабатывают 1 мл концентрированной серной кислоты уд. в. 1,84, 1 мл концентрированной азотной кислоты и нагревают на слабом огне до обесцвечивания. По охлаждении пробу осторожно разбавляют 20 мл дистиллированной воды и прибавляют 10 мл 10% раствора аммиака. Далее раствор фильтруют, гидрат окиси железа на фильтре промывают горячей водой и раствор пробы доводят в мерной колбочке до объема 50 мл.

Для анализа берут 5 мл раствора, прибавляют 1 мл воды, вносят 1 каплю 30% уксусной кислоты и 1 мл 0,5% ферроцианида калия (свежеприготовленный раствор).

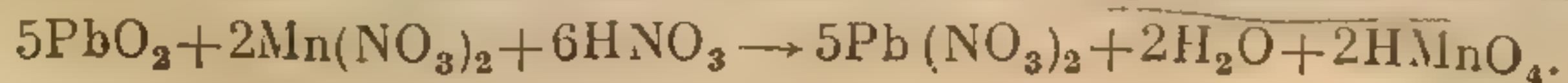
Одновременно готовят стандартный ряд из свежеприготовленного сульфата цинка $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (1 мл стандартного раствора соответствует 0,5 мг цинка), разливая в пробирки, начиная со второй (первая пробирка контрольная), по 0,05, 0,1, 0,2 и до 1 мл стандартного раствора, доводят до 1 мл воды, прибавляют по 5 мл сульфата аммония, по одной капле 30% уксусной кислоты и 1 мл 0,5% ферроцианида калия. Через 10 минут на черном фоне производят сравнение образовавшейся мути.

Сульфат аммония готовится следующим образом: в фарфоровую чашку вносят 1 мл концентрированной серной кислоты, 1 мл концентрированной азотной кислоты или 0,5 г нитрата аммония и смесь нагревают на водяной бане до улетучивания азотной кислоты; по охлаждении реактив разбавляют 20 мл дистиллированной воды, прибавляют 10 мл 10% аммиака и нагревают на водяной бане до удаления последнего; содержимое чашки переносят в колбочку и объем доводят до 50 мл водой.

МАРГАНЕЦ

Открытие. Окислы марганца по осаждению едким натром (стр. 195) выпадают в виде бурых, еще более темнеющих на воздухе хлопьев (вследствие окисления). Хлопья отфильтровывают, промывают и растворяют в возможно малом количестве разведенной азотной кислоты.

1. К нескольким каплям раствора прибавляют концентрированную азотную кислоты и перекиси свинца (PbO_2) и кипятят; получается красно-фиолетовое окрашивание марганцовой кислоты:



2. К азотной в насы вают до Смесь н

При рая пер Нитрат серебра Поэтому

3. К висмута окраски

2M

Нео в том ч дей не ных ме открыт

Тока считали напри млений.

Наб пытках

Всл ме в с

В р (соли а Случаи менить

Опр нии соо характ

Заб гивает плотно асбесто

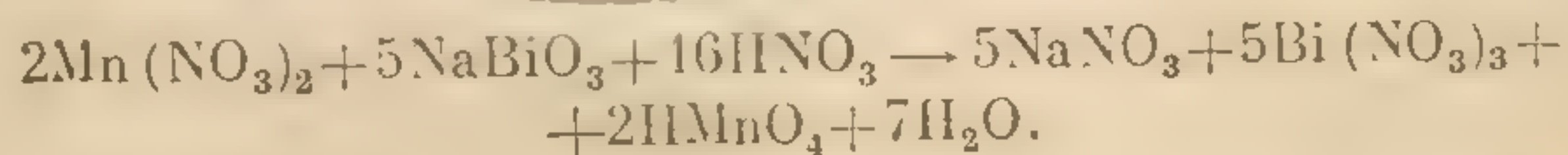
¹ В вательс исследо в двух

² С А. П. ³ С

2. К части раствора прибавляют 1—2 мл концентрированной азотной кислоты. Полученный раствор вливают малыми порциями в насыщенный раствор пересульфата аммония (или натрия), нагревают до 50° и смешивают с 1—2 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра. Смесь нагревают еще несколько минут при 50°.

При очень большом содержании марганца может выпасть бурая перекись. Поэтому пересульфат берется в количестве 2—5 г. Нитрат серебра играет роль катализатора, переходя в перекись серебра (Ag_2O_2). Последняя окрашивает раствор в желтый цвет. Поэтому нитрат серебра не должен быть в избытке.

3. К части раствора прибавляют азотной кислоты и крупинку висмутата натрия (NaBiO_3). Наблюдается появление фиолетовой окраски марганцовой кислоты:



Необходимо отметить, что соли Mn распространены в природе, в том числе и в организмах; поэтому для судебнохимических целей не может быть применено дальнейшее повышение чувствительных методов (каковыми являются микрометоды), что повело бы к открытию «нормального» марганца.

Токсикологическое значение. До последнего времени ядами считались лишь соли марганцовой кислоты, перманганаты, как, например, KMnO_4 , который давал случаи самоотравлений и отравлений.

Наблюдались также случаи смертельных отравлений при попытках применения KMnO_4 с целью плодизгнания (аборта)¹.

Вследствие восстановления перманганаты переходят в организме в соли двухвалентного марганца.

В руководствах часто писалось, что двухвалентный марганец (соли закиси) сам по себе не имеет токсикологического значения. Случаи отравлений, преимущественно хронических, заставили изменить этот взгляд².

Определение марганца в воздухе³. Метод основан на переводе соединений марганца в марганцовую кислоту (HMnO_4), которая характеризуется своим малиновым цветом.

Забор проб. Исследуемый воздух при помощи пылесоса протягивается со скоростью 3 л в минуту через 2 аллонжа, довольно плотно наполненные чистой стеклянной ватой (или очищенным асбестом), смоченной 3 мл разведенной (1:5) серной кислоты.

¹ В судебнохимическом отделении Государственного научно-исследовательского института судебной медицины зарегистрирован случай (1936) исследования конфет, содержащих кристаллы перманганата калия (в среднем в двух пакетах по 1,87 и 0,26 г на одну конфету).

² Об отравлении марганцем см. В. С. Сурити, А. П. Шапошников и А. П. Шилова, Казанский медицинский журнал, т. 32, стр. 149.

³ Описание определения принадлежит М. В. Нифонтовой.

Общий литраж пропущенного воздуха зависит от концентрации окислов марганца (окислы Mn имеют желтый цвет).

Анализ. Исследуемую на марганец стеклянную вату вынимают из алловжей, помещают в стаканы, обливают 30—50 мл разведенной (1:5) H_2SO_4 , сюда же сливают кислоту, которой ополаскивают алловжи, стакан ставят на асбестовую сетку и кипятят до полного обесцвечивания ваты. Затем вату отжимают при помощи водоструйного насоса, промывают несколько раз разведенной (1:5) серной кислотой, собирая промывную жидкость в отдельные сосуды, чтобы не слишком развести исследуемый на марганец раствор.

Из каждого сосуда с промывной жидкостью отдельно берется по 5 мл в колориметрические пробирки. Одновременно готовится стандартная шкала из раствора А или В, в зависимости от предполагаемых концентраций, от 0,1 до 1 мл с интервалом в 0,1 мл (раствор А содержит 0,1 мг Mn^{++} в 1 мл; раствор В — 0,01 мг в 1 мл. Готовится из $MnSO_4 \cdot 7H_2O$).

Объем стандартов и проб, если было взято меньше 5 мл испытуемого раствора, доводят разведенной (1:5) H_2SO_4 до 5 мл.

Затем во все пробирки прибавляют по 0,1 мл 0,2 н. раствора нитрата серебра и 1 мл 10% свежеприготовленного раствора пересульфата аммония $(NH_4)_2S_2O_8$. Пробирки ставят на 5 минут в кипящую водяную баню, затем быстро охлаждают водой под краном и колориметрируют, сравнивая пробы со стандартами.

В случае отсутствия окрашивания проб можно прибавить еще по 1 мл 10% $(NH_4)_2S_2O_8$ и вновь нагреть; отсутствие окраски укажет на отсутствие марганца. При большом содержании в пробах железа в пробирки перед окислением [т. е. добавлением $(NH_4)_2S_2O_8$] прибавляют по 1 мл разведенной (1:4) H_3PO_4 — ортофосфорной кислоты.

Ион хлора осаждается и хлорид серебра отфильтровывается (в случае помутнения пробного раствора при прибавлении 0,1 мл 0,2 н. раствора нитрата серебра).

ХРОМ

Открытие. По ходу анализа (стр. 194) хром получают в виде раствора хромата натрия желтого цвета. Для очистки осаждают хромовую кислоту в виде $BaCrO_4$, прибавляя избыток хлорида бария. Осадок отфильтровывают, промывают очень разведенной уксусной кислотой и водой и, сняв¹ с фильтра, кипятят в чашке с раствором карбоната натрия, переводя его снова в хромат натрия. Раствор фильтруют, осадок промывают, раствор соединяют с промывной водой, сгущают до небольшого объема и производят реакции.

¹ Прокалывают фильтр и смывают осадок раствором соды, затем водой в фарфоровую чашечку.

1. К
твора х
римый
кислоте

2. К

ца: жел

3. К

серебра

4. 2-

прибавл

испытуе

цвет всл

кислот

Из со

вый анги

$(K_2Cr_2O_7)$

ваются

испытат

лоты) в

Для з

твором

осаждаю

обработ

вышеопи

Коли

следуемо

стр. 194

хромат

промыва

с притер

калия, р

шийся и

Реак

Токс

шее токс

Соли оки

дались н

самоотра

Описа

маты кал

зистые о

Прок

¹ Ввил

производя

1. Каплю раствора смешивают на часовом стекле с каплей раствора хлорида бария: образуется желтый осадок BaCrO_4 , не растворимый в уксусной кислоте, но легко растворяющийся в соляной кислоте.

2. Каплю раствора смешивают с каплей раствора ацетата свинца: желтый осадок.

3. Каплю раствора смешивают с каплей раствора нитрата серебра: красный осадок (или окрашивание).

4. 2—4 мл перекиси водорода¹ подкисляют серной кислотой, прибавляют 2 мл эфира, при помощи палочки вносят 1—2 капли испытуемого раствора и взбалтывают: эфир окрашивается в синий цвет вследствие растворения в нем образующихся надхромовых кислот (H_2CrO_5 и $\text{H}_7\text{CrO}_{10}$).

Из соединений хрома токсикологическое значение имеет хромовый ангидрид CrO_3 (в растворах H_2CrO_4) и соли хромовой кислоты ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — хромпик). В организме они восстанавливаются в соли окиси хрома. Вследствие сказанного необходимо испытать, не сохранилась ли часть хроматов (солей хромовой кислоты) в желудке и кишечнике.

Для этого часть желудка и кишечника извлекают горячим раствором соды. Раствор фильтруют, сгущают выпариванием и осаждают хлоридом бария. Осадок отфильтровывают, промывают и обрабатывают карбонатом натрия. С фильтратом производят вышеописанные реакции на хромовую кислоту.

Количественное определение. Из определенного количества исследуемой жидкости (раствора хромата натрия, см. Ход анализа, стр. 194) осаждают с целью очистки при помощи хлорида бария *хромат бария* и отфильтровывают через тигель с пористым дном, промывают его и обрабатывают содой. Раствор помещают в колбу с притертой пробкой, прибавляют 10—20 мл 10% раствора иодида калия, разведенной соляной кислоты и спустя 15 минут выделившийся иод титруют 0,1 н. (или 0,01 н.) раствором гиосульфита.

Реакция идет по уравнению:



Токсикологическое значение. Среди соединений хрома наибольшее токсикологическое значение имеют хроматы и бихроматы. Соли окиси хрома приблизительно в 100 раз менее ядовиты. Наблюдались неумышленные отравления вследствие смешения, а также самоотравления хроматами (хромпиком).

Описаны и профессиональные отравления хромпиком (бихроматы калия и натрия) вследствие действия пыли, разъедающей слизистые оболочки дыхательных путей и даже хрящи частей носа.

Прокаленная окись хрома (краска) не ядовита.

¹ Ввиду того что перекись водорода быстро разлагается, ее проверяют, производя реакцию с каплей раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

СХЕ

судебнохимического исследо

Объект разрушают хлором в момент выделения, серной

Осадок I	Филь
В осадке могут быть: AgCl (при разрушении хлором), PbSO ₄ и BaSO ₄ при разрушении хлором и при разрушении с участием H ₂ SO ₄ ; CaSO ₄ (при разрушении костистых рыб; токсикологического значения не имеет). Осадок сплавляют с NaNO ₃ + Na ₂ CO ₃ , сплав обрабатывают горячей водой и CO ₂ . Фильтруют. Осадок растворяют в HNO ₃ , выпаривают раствор досуха, обрабатывают водой и исследуют на Ag ⁺ , Pb ²⁺ , Ba ²⁺ (стр. 138, 140, 153).	Может содержать соединения As ^V ; Sb ^V ; Sn ^{IV} ; Hg ^{II} ; H ₂ SO ₄ ; Zn; Cr ^{VI} ; Mn. Удаляют окислитель, добавляют исследуют как осадок I. Фильтрат насыщают сероводородом, фильтруют.
	Оса
	Может содержать As ₂ S ₃ ; Sb ₂ S ₃ ; SnS; HgS; CuS; ной кислотой). Осадок обрабатывается на фильтре (объемы)
Осадок III	
В осадке могут быть HgS; CuS; Bi ₂ S ₃ ; Ag ₂ S (при разрушении H ₂ SO ₄). Обрабатывают прямо на фильтре HNO ₃ 1:1	
Осадок IV	Фильтрат IV
HgS и сера. Прямо на фильтре или в большом стакане обрабатывают концентрированной HCl в присутствии нескольких кристаллов KClO ₃ . Если нужно, фильтруют, осторожно выпаривают на водяной бане, растворяют в воде и открывают Hg ²⁺ (стр. 181).	Cu(NO ₃) ₂ ; Bi(NO ₃) ₃ ; AgNO ₃ (при разрушении с H ₂ SO ₄). Каплю фильтрата испытывают каплей разведенной HCl. При получении осадка AgCl обрабатывают HCl весь фильтрат.
Осадок V	Фильтрат V
AgCl: отфильтровывают и испытывают, как описано при осадке I.	Фильтрат V или фильтрат IV (при отсутствии AgCl) выпаривают на водяной бане досуха, обрабатывают H ₂ O, затем NH ₄ OH
Осадок VI	Фильтрат VI
Соединения висмута растворяют в HCl и исследуют на Bi ³⁺ (стр. 190)	При голубом окрашивании исследуют на Cu ²⁺ (стр. 191)

Примечания.

1. В схеме учтены лишь металлы, имеющие токсикологическое значение.

2. Во всех осадках и фильтрах, помимо указанных соединений металлов это имеет значение при разрушении хлором.

* Если разрушение производилось хлором в момент выделения.

МА

вания на металлические яды

кислотой с NH₄NO₃ или смесью H₂SO₄ + HNO₃

трат I

Pb^{II} (при разрушении хлором) Cu^{II}; Bi^{III}; Ag (при разрушении с участием разбавленной H₂SO₄*. Нагревают на водяной бане. Фильтруют. Осадок судебнохимически чистым H₂S. На другой день, при сохранившемся запахе

док II

Bi₂S₃ и Ag₂S (при разрушении с серной кислотой 25% NH₄OH + (NH₄)₂Sb (равные

Фильтрат II

Могут быть соединения цинка, хрома, марганца. Если объект разрушался хлором, выпаривают досуха и доразрушают NH₄NO₃ + H₂SO₄. Разбавляют водой. Удаляют окислитель. Полученный раствор или фильтрат II (при разрушении с серной кислотой) насыщают H₂S в аммиачной среде, фильтруют, прямо на фильтре обрабатывают HNO₃ 1:5, выпаривают досуха, осаждают NH₄OH в присутствии NH₄Cl, фильтруют.

Фильтрат III

Может содержать (NH₄)₃AsS₄; (NH₄)₃AsO₄; (NH₄)₃SbS₄; (NH₄)₃SnS₃ и соль меди. Раствор повторно выпаривают и обрабатывают концентрированной HNO₃. Лимонножелтый остаток сплавляют с NaNO₃ + Na₂CO₃.Сплав обрабатывают горячей H₂O, сильно подкисляют H₂SO₄ 1:8, основывают от окислителя, разбавляют водой, насыщают CO₂.Осадок VII
или муть

Фильтрат VII

Может содержать CuO; NaSbO₃; Na₂SnO₃. Растворяют в концентрированной HCl и открывают Sb^V; Sn²⁺; Cu²⁺ (стр. 176, 178, 191).Может содержать Na₃AsO₄. Фильтрат сильно подкисляют H₂SO₄ 1:8 и основывают от окислителя. Проверяют на полноту удаления окислителя и испытывают на мышьяк в аппарате Марша (стр. 159—162).

Осадок VIII

Фильтрат VIII

Открывают Cr³⁺ (стр. 201).Открывают Zn²⁺ и Mn²⁺ (стр. 195 и 198).

лов, могут присутствовать недоразрушенные органические вещества. Осо-

С Х Е

судебнохимического исследо

Объект разрушают хлором в момент выделения, серной

Осадок I	Филь
В осадке могут быть: AgCl (при разрушении хлором), PbSO ₄ и BaSO ₄ при разрушении хлором и при разрушении с участием H ₂ SO ₄ ; CaSO ₄ (при разрушении костистых рыб; токсикологического значения не имеет). Осадок сплавляют с NaNO ₃ + Na ₂ CO ₃ , сплав обрабатывают горячей водой и CO ₂ . Фильтруют. Осадок растворяют в HNO ₃ , выпаривают раствор досуха, обрабатывают водой и исследуют на Ag ⁺ , Pb ⁺⁺ , Ba ⁺⁺ (стр.138,140,153).	Может содержать соединения As ^V ; Sb ^V ; Sn ^{IV} ; Hg ^{II} ; H ₂ SO ₄ ; Zn; Cr ^{VI} ; Mn. Удаляют окислитель, добавляют исследуют как осадок I. Фильтрат насыщают сероводорода, фильтруют.
	Оса
	Может содержать As ₂ S ₃ ; Sb ₂ S ₅ ; SnS; HgS; CuS; (ной кислотой). Осадок обрабатывается на фильтре (объемы)
	Осадок III
	В осадке могут быть HgS; CuS; Bi ₂ S ₃ ; Ag ₂ S (при разрушении H ₂ SO ₄). Обрабатывают прямо на фильтре HNO ₃ 1:1
	Осадок IV
	Фильтрат IV
	Осадок V
	Фильтрат V
	Осадок VI
	Фильтрат VI
	Соединения висмута растворяют в HCl и исследуют на Bi ⁺⁺⁺ (стр.190)
	При голубом окрашивании исследуют на Cu ⁺⁺ (стр. 191)

Примечания.

1. В схеме учтены лишь металлы, имеющие токсикологическое значение.
 2. Во всех осадках и фильтрах, помимо указанных соединений металлов это имеет значение при разрушении хлором.
- * Если разрушение производилось хлором в момент выделения.

М А
вания на мета
кислотой с NH

трат I

Pb^{II} (при раз
ляют разбавле
судебнохимичес

док II

Bi_2S_3 и Ag_2S
смесью 25% NH

Может
(NH_4) $_3\text{AsO}_4$; (
соль меди. Р
вают и обраб
пой HNO_3 .
сплавляют с
Сплав обра
сильно подки
бождают от о
дой, насыща

Осадок VII
или муть

Может с
жать CuO ; NaS
 Na_2SnO_3 . Ра
ряют в ко
трированной
и открывают
 Sn^{++} ; Cu^{++}
(стр. 176, 178,

лов, могут п

Таблица I

М А

вания на металлические яды

кислотой с NH_4NO_3 или смесью $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$

трат I

Pb^{II} (при разрушении хлором) Cu^{II} ; Bi^{III} ; Ag (при разрушении с участием разбавленной H_2SO_4^* . Нагревают на водяной бане. Фильтруют. Осаждают сернохимически чистым H_2S . На другой день, при сохранившемся запахе

док II

Bi_2S_3 и Ag_2S (при разрушении с сер-
смесью 25% $\text{NH}_4\text{OH} + (\text{NH}_4)_2\text{S}_8$ (равные

Фильтрат II

Могут быть соединения виска,
хрома, марганца. Если объект раз-
рушался хлором, выпаривают досу-
ха и доразрушают $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$.
Разбавляют водой. Удаляют окис-
литель. Полученный раствор или
фильтрат II (при разрушении с сер-
ной кислотой) насыщают H_2S в ам-
миачной среде, фильтруют, прямо
на фильтре обрабатывают HNO_3 1:5,
выпаривают досуха, осаждают
 NH_4OH в присутствии NH_4Cl , филь-
труют.

Фильтрат III

Может содержать $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$;
 $(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4$; $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$; $(\text{NH}_4)_3\text{SnS}_3$ и
соль меди. Раствор повторно выпари-
вают и обрабатывают концентрирован-
ной HNO_3 . Лимонножелтый остаток
сплавляют с $\text{NaNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$.

Сплав обрабатывают горячей H_2O ,
сильно подкисляют H_2SO_4 1:8, осво-
бождают от окислителя, разбавляют во-
дой, насыщают CO_2 .

Осадок VIII

Фильтрат VIII

Осадок VII
или муть

Фильтрат VII

Может содер-
жать CuO ; NaSbO_3 ;
 Na_2SnO_3 . Раство-
ряют в концен-
трированной HCl
и открывают Sb^{V} ;
 Sn^{IV} ; Cu^{II}
(стр. 176, 178, 191).

Может содержать
 Na_3AsO_4 . Фильтрат
сильно подкисляют
 H_2SO_4 1:8 и осво-
бождают от окисли-
теля. Проверяют
на полноту удале-
ния окислителя и
испытывают на мы-
шьяк в аппарате
Марша (стр. 159—
162).

Открывают Cr^{III}
(стр. 201).Открывают
 Zn^{II} и Mn^{II}
(стр. 195 и 198).

Открытие хрома в пыли рабочих помещений. Для открытия хрома в осевшей пыли ее собирают, как при исследовании на свинец, и взвешивают. Одну часть сплавляют с содой и селитрой и сплав исследуют по общему ходу анализа (стр. 202—203) (Количественное определение, стр. 201). Это определение дает общее количество хрома.

Для количественного определения хромового ангидрида и солей хромовой кислоты рекомендуется колориметрическая реакция с дифенилкарбазидом; дифенилкарбазид в присутствии солей хромовой кислоты дает красное окрашивание. Чувствительность метода — 0,003 мг в 5 мл.

Отбор проб воздуха производится так же, как при определении свинца, цинка (см. Определение цинка и свинца).

Анализ. Вату из гофрированной трубки вынимают, помещают в фарфоровую чашку и обрабатывают горячей дистиллированной водой. Обработку производят 2—3 раза, употребляя каждый раз не менее 5 мл воды. Объем промывных вод измеряют. Для анализа берется 5 мл испытуемой пробы.

Приготовление стандартной шкалы производят в колориметрических пробирках. Первую пробирку оставляют пустой для контрольной пробы, в остальные вносят 0,1—1 мл стандартного раствора с интервалом в 0,10 мл, что отвечает содержанию 0,001 до 0,01 мг хромового ангидрида. Объем жидкости в пробирках доводят водой до 5 мл. Во все пробирки шкалы и пробы вносят по 1 мл раствора дифенилкарбазида и через 30 минут сравнивают окраску в проходящем свете на белом фоне, помещая пробирку с пробой между двумя подходящими пробирками стандартной шкалы. Результат дается в миллиграммах на 1 м³ воздуха.

Стандартный раствор готовится из дважды перекристаллизованного и высушенного при 130° $K_2Cr_2O_7$. 1 мл его отвечает 1 мг CrO_3 .

Для приготовления дифенилкарбазида 1 г его растворяют в 20 мл ледяной CH_3COOH и прибавляют 200 мл 96% этилового спирта.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПОДКИСЛЕННЫМ АЛКОГОЛЕМ

Наставлением объекта с подкисленным алкоголем изолируется большая группа органических веществ, имеющих большее или меньшее токсикологическое значение.

Сюда относятся: 1) кислоты и их производные: пикриновая, пикраминная, салициловая, бензойная, кантаридин; 2) многоатомные фенолы: гидрохинон, пирогаллол; 3) вещества нейтрального характера: антифебрин, фенацетин, динитробензол, ди- и тринитротолуолы, производные барбитуровой кислоты; 4) слабые основания: кофеин и теобромин и, наконец, 5) соли алкалоидов: стрихнина, брүнния, морфин и его производных, кокаина, атропина и др.

Последняя группа веществ имеет наибольшее токсикологическое значение.

Принцип извлечения алкалоидов подкисленным алкоголем. Почти все основания алкалоидов нерастворимы в воде (особенно в присутствии щелочей), но хорошо растворяются в различных органических растворителях — этиловом эфире, хлороформе, дихлорэтаноле и т. п. Соли же алкалоидов растворимы в воде и почти нерастворимы в органических растворителях. Добавление щелочей приводит к переходу солей в свободные основания, извлекаемые органическими растворителями.

Удобство применения спирта при извлечении алкалоидов и других веществ из судебнохимических объектов исследования (трупный материал, пищевые продукты и т. д.) заключается в способности спирта свертывать, переводить в нерастворимое состояние белки — главную составную часть большинства судебнохимических объектов, из которой приходится изолировать интересующие нас вещества.

Методика извлечения подкисленным алкоголем. Хорошо измельченный объект (при внутренних органах трупа 100—200 г) помещают в толстостенную колбу, заливают 96° винным спиртом так, чтобы им были покрыты твердые части объекта, и подкисляют виннокаменной или щавелевой кислотой, прибавляя раствор ее в алкоголе. Подкисление минеральными кислотами, как это иногда делалось раньше, может вести к загрязнению спиртовых вытяжек

растворимыми альбуминатами, а также к разрушению (гидролизу) многих алкалоидов (например, кокаин, атропин).

Когда объект подкислен, колбу взбалтывают, не закрывая пробкой, и спустя некоторое время, нужное для нейтрализации оснований (что в неводных растворах и в гетерогенной среде требует большего времени, чем в воде), испытывают реакцию на лакмус. Для этого каплю жидкости смешивают с каплей воды (нейтральной реакции) и смесью смачивают синюю лакмусовую бумажку.

Реакция должна быть ясно кислой, но без большого избытка кислоты. Избыток кислоты благоприятствует загрязнению вытяжек

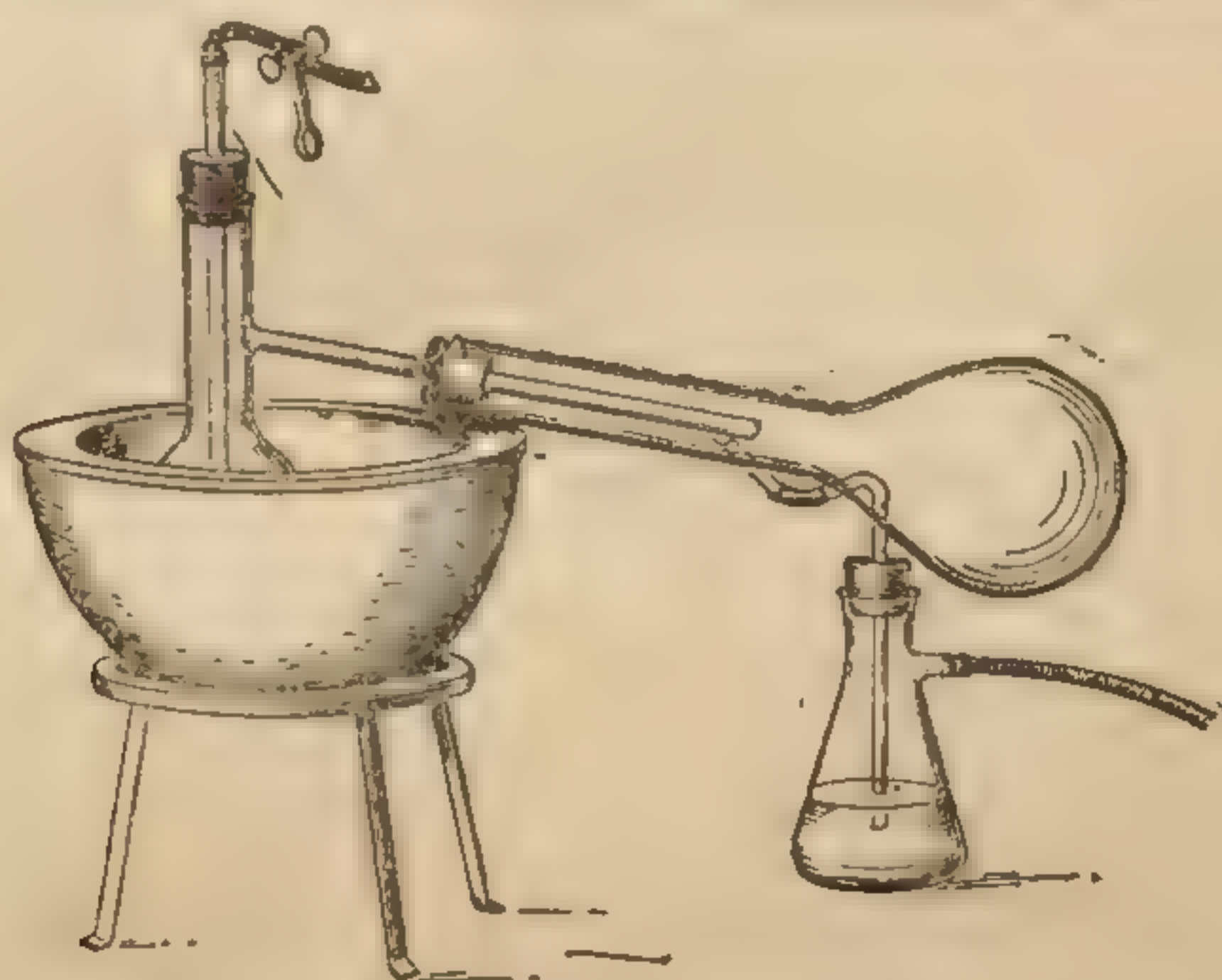


Рис. 26. Отгонка алкоголя из извлечения в вакууме.

и переходу стрихнина, бруцина и некоторых других веществ в кислое хлороформное извлечение при дальнейшей обработке объекта (следовательно, ведет к потере части алкалоидов).

Неплотно заткнув пробку (имея в виду возможность продолжения выделения некоторого количества угольного ангидрида), оставляют колбу на сутки в теплом месте ($25-30^\circ$), часто взбалтывая.

Спустя сутки убеждаются в сохранении жидкостью кислой реакции на лакмус; затем спиртовую вытяжку сливают, заменяя ее новой порцией спирта. В течение 3—4 дней операцию повторяют 3 раза.

Далее жидкость сливают, остаток помещают на складчатый фильтр и промывают спиртом, который присоединяют к слитым вместе порциям вытяжки. Вытяжку отфильтровывают и сгущают под уменьшенным давлением¹ (рис. 26) или в форфоровой чашке на водяной бане, нагретой до температуры не выше 40° , до густоты сиропа. Сироп обрабатывают 96° (или, лучше, абсолютным) спир-

¹ Для этого могут служить две соответствующего размера колбы Вюрца; отводящая трубка одной вставлена при помощи каучуковой пробки в другую; отводящая трубка последней соединяется через предохранительную склянку с водоструйным насосом.

том, приливая его по каплям, перемешивая жидкость стеклянной палочкой и продолжая добавление спирта до тех пор, пока происходит осаждение.

Такое осторожное добавление спирта вызывает осаждение белковых тел в виде мелких хлопьев, не захватывающих раствора, что имеет место при осаждении белков большими хлопьями при добавлении большого количества спирта сразу.

Жидкость отстаивают, фильтруют, фильтр промывают алкоголем и фильтрат снова выпаривают до густоты сиропа при описанных выше условиях. В сиропообразном остатке снова осаждают белки, как выше описано, снова отстаивают и фильтруют.

Операцию осаждения белков повторяют до тех пор, пока спирт не перестанет что-либо осаждать. Тогда еще раз вытяжку выпаривают до густоты сиропа, а последний растворяют в небольшом количестве воды (например, в 50 мл).

Из водного раствора путем повторных извлечений (3—4 раза) малыми порциями (5—10 мл) хлороформа сначала из кислой, затем из щелочной жидкости изолируют многие вещества, на которые токсикология указывает как на яды.

Хлороформ при этом удовлетворяет тем требованиям, которые предъявляются к нему как к растворителю. Он достаточно хорошо растворяет алкалоиды и другие вещества из группы изолируемых подкисленным спиртом и легко отделяется от водного раствора.

При извлечении хлороформом сначала из кислого, а затем из щелочного раствора достигается разделение большой группы веществ, изолируемых подкисленным алкоголем на две подгруппы.

Извлечение хлороформом из кислого водного раствора, кроме того, имеет своей задачей очистку жидкости от жира, красящих, дубильных и иных веществ, мешающих дальнейшей работе по открытию главным образом алкалоидов.

Хлороформом из кислого раствора извлекаются: 1) кислоты; 2) многоатомные фенолы; 3) вещества нейтрального характера; 4) слабые основания.

Исследование на вещества, изолируемые хлороформом из кислого раствора, производится при наличии соответствующих указаний в доставленном деле или при определенных свойствах самого остатка после извлечения (характерная яркожелтая окраска при наличии пикриновой кислоты или кристаллический осадок при нитросоединениях, фенацетине, антифебрине, веронале и т. п.), а также обязательно на алкалоиды (стрихнин и бруцин).

Извлечение как из кислой, так позднее и из щелочной жидкости производится осторожно, лишь легким взбалтыванием или многочисленным переворачиванием (например, 40—50 раз) делительной воронки, но отнюдь не энергичными встряхиваниями, что может повести к образованию трудно разделимой эмульсии. Образующуюся эмульсию можно разрушить, добавив 0,5—1 мл спирта и поставив в теплое место. То же можно достигнуть, насыщая поваренной солью водный слой жидкости.

Извлечение хлороформом повторяют до тех пор, пока несколько капель хлороформенного извлечения при испарении на часовом стекле не перестанут давать заметный остаток.

После такой обработки жидкость подготовлена для извлечения алкалоидов из щелочного раствора (стр. 238).

Хлороформенную вытяжку из кислого раствора промывают весьма малым количеством воды, фильтруют через сухой фильтр, распределяют фильтрат в несколько маленьких стеклянных или фарфоровых чашечек, испаряют при комнатной температуре ¹ и исследуют на вышеперечисленные вещества ² (стр. 209—237).

В хлороформенное же извлечение из кислого раствора могут, кроме того, перейти (при малых количествах их) стрихнин ³ и брудия ⁴, что всегда должен иметь в виду судебный химик.

Скоростной метод извлечения алкалоидов из растительных объектов, солей, сахара и воды⁵

Извлечение алкалоидов, добавленных к растительным материалам, производится подкисленной водой с последующей обработкой хлороформом сначала из кислого, а затем из подщелоченного раствора. Соли и сахар растворяются в подкисленной воде, а затем обрабатываются хлороформом.

Техника извлечения. 5 г твердого растительного объекта (муки, хлеба, крупы и т. п.) тщательно смешивают с 60 мл воды (1:12), подкисляют шавелевой кислотой до ясно кислой реакции и оставляют на 1 час при комнатной температуре, часто *взбалтывая*, затем фильтруют через складчатый фильтр (на эту операцию идет 4—6 часов).

Водную жидкость взбалтывают с 10 л хлороформа, осторожно перевортывая делительную воронку 40—50 раз.

Если хлороформенный слой отделяется плохо, прибавляют щепотками растертый хлорид натрия. Извлечение из кислой жидкости

¹ Если есть возможность, остаток очищают. Так, при наличии веществ, обладающих кислотным характером, их растворяют в воде при помощи едкого натра. Щелочную жидкость извлекают хлороформом (очищают). Затем ее снова подкисляют, извлекают хлороформом до полного извлечения, испаряют хлороформенную вытяжку из кислого раствора и исследуют.

² В нашу книгу не вошло описание открытия гликозидов наперстянки, ландыша, строфанта, сапонинов не только вследствие их легкой разлагаемости и обычно невозможности вследствие этого открытия их в частях трупа, но и вследствие отсутствия для них надежных химических реакций.

³ А. И. Портнов, Лабораторная практика, № 3, 8, 10, 1930; Н. А. Валишко и В. Разводовский, Фармацевтический журнал, 532, 1928; А. А. Васильева, Бюллетень по вопросам судебной медицины и пограничных областей, № 1, 1940.

⁴ Наши наблюдения (М. Д. Швайкова и Е. Е. Рождественская, Научно-исследовательский институт судебной медицины).

⁵ А. В. Степанов и М. Д. Швайкова, Методическое письмо главного судебно-медицинского эксперта Наркомздрава СССР от 22 мая 1943 г., Фармакология и токсикология, № 4, 1943.

имеет целью очистку от посторонних веществ, но в хлороформ могут переходить также и заметные количества алкалоидов (например, стрихнина, брунния, соли которых гидролизуются). Далее водную жидкость подщелачивают аммиаком и снова извлекают 10 мл хлороформа, поступая по вышеописанному и повторяя извлечение не менее 3 раз. Хлороформенные извлечения смешивают и промывают 5 мл воды.

При плохом расслаивании жидкостей добавляют растертой поваренной соли. Отделенный хлороформ фильтруют через маленький сухой фильтр и испаряют при температуре не выше 40° (при наличии табачного запаха алкалоид непосредственно из хлороформа, не испаряя последнего, взбалтыванием с несколькими миллилитрами слегка подкисленной воды переводят в водный раствор). Остаток после удаления хлороформа растворяют в нескольких каплях воды. Затем добавляют по каплям, избегая избытка, 1% раствора соляной кислоты. Отдельные капли полученного раствора испаряют и к остаткам добавляют капли «общих реактивов на алкалоиды» (стр. 243—244): образуется муть от алкалоидов (или белков).

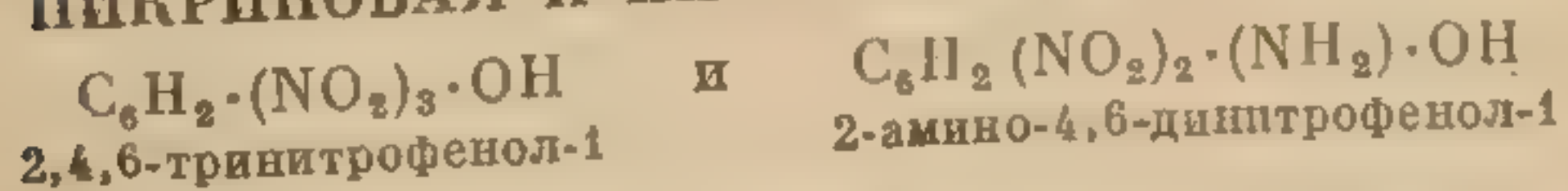
Если общие реактивы дадут положительный результат, остальную часть остатка подвергают испытанию на отдельные алкалоиды (стр. 250 и далее). При исследовании на алкалоиды солей, сахара (и тому подобных веществ) их растворяют в воде, подкисленной шавелевой кислотой до ясно кислой реакции, далее поступают, как это описано при обработке водного извлечения из растительных объектов. При исследовании воды (и подобных жидкостей) 100 мл ее подкисляют шавелевой кислотой и далее поступают, как это описано при обработке водного извлечения из растительных объектов.

Извлечение водой из подкисленных растворов возможно также и при свежих внутренних органах трупа: дает в ряде случаев даже лучшие результаты, чем извлечение подкисленным спиртом¹.

ВЕЩЕСТВА, ИЗВЛЕКАЕМЫЕ ХЛОРОФОРМОМ ИЗ КИСЛОГО РАСТВОРА

ОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ

ПИКРИНОВАЯ И ПИКРАМИНОВАЯ КИСЛОТА



Исследование на пикриновую и пикраминовую кислоту производится при наличии желтой или оранжевой окраски остатка. В этом случае остаток растворяется в нагретой воде. Пикриновая кислота представляет собой желтые кристаллы (температура плавления 122°), мало растворимые в воде (около 1%).

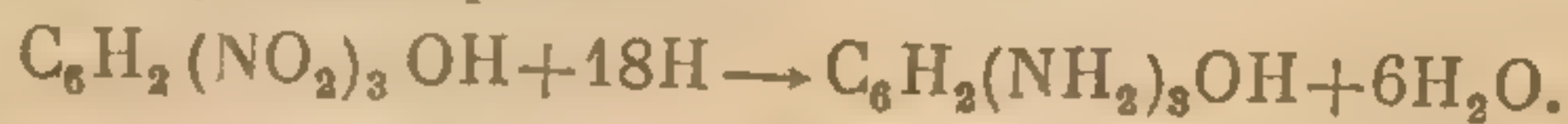
¹ Методическое письмо главного судебно-медицинского эксперта Министерства здравоохранения СССР от 28/III 1949 г.

1. Часть раствора нагревают с *шерстяными и хлопчатобумажными* нитями: шерстяные нити окрашиваются в *интенсивно желтый* цвет от пикриновой кислоты и в *оранжевый* от пикраминовой кислоты. Хлопчатобумажные нити остаются бесцветными.

2. К нескольким каплям раствора пикриновой кислоты прибавляют каплю аммиачного раствора сульфата меди (смешивают равные объемы 10% раствора сульфата меди и 10% водного аммиака): появляются *желто-зеленые* кристаллы, под микроскопом имеющие вид призм.

Реакцию удобно производить прямо на предметном стекле.

3. К части раствора (пикриновой и пикраминовой кислоты) прибавляют концентрированную соляную кислоту и цинковой пыли. При этом пикриновая (и пикраминовая) кислота восстанавливается в триаминофенол:



При взбалтывании с воздухом продукта восстановления вследствие окисления появляется *синее окрашивание*.

Окисление производят и перекисью водорода: по окончании восстановления, что видно по *обесцвечиванию* желтой жидкости, последнюю быстро отфильтровывают, нейтрализуют аммиаком и, перелив в узкую пробирку, прибавляют слой перекиси водорода: на границе двух слоев появляется синее кольцо.

Общими с пикриновой кислотой по цвету и довольно похожими по реакциям являются другие нитрокраски: 1) *желтая Виктории* (Victoria-gelb, Victoria-orange, Goldgelb, динитрокрезол $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{OH}$, встречающаяся в виде аммиачной или калиевой соли; 2) *желтая Марциуса* (Martius-gelb, Naphthalin-gelb) — калиевая или натриевая соль динитро- α -нафтола [$\text{C}_{10}\text{H}_5 \cdot (\text{NO}_2)_2 \cdot \text{OH}$]. (Ядами являются моно- и динитрофенолы.) Были отравления при применении динитрофенола против грибов, разрушающих деревянные постройки (применение запрещено Наркомздравом СССР).

Нитрокраски должны давать первую реакцию на пикриновую кислоту и не давать третьей реакции. В случае необходимости исследования на эти вещества должны быть параллельно произведены сравнительные опыты.

Реакция восстановления при действии цинка и соляной кислоты служит для отличия их от пикриновой кислоты. По окончании восстановления жидкость взбалтывают с воздухом и оставляют: при наличии пикриновой кислоты появляется *синее* окрашивание, при *желтой Виктории* (динитрокрезоле) — *красноватое*, при *желтой Марциуса* (динитро- α -нафтоле) — *желтобурое*.

Токсикологическое значение. Случаев смертельного отравления пикриновой кислотой не наблюдалось, но сравнительно часто приходилось иметь дело с профессиональными отравлениями¹ (пикрино-

¹ Оттенок ясно заметен при сравнении цвета кожи настоящего желтушного больного с таковым, отравленного пикриновой кислотой.

вая кислота и ее соли применяются в качестве взрывчатых веществ). Вдыхание пыли пикриновой кислоты вызывает *желтую* с оранжевым оттенком¹ окраску кожи (искусственная желтуха). Оранжевый оттенок обуславливается восстановлением пикриновой кислоты в пикраминную $C_6H_2 \cdot (NO_2)_3OH \rightarrow C_6H_2 \cdot (NO_2)_2 \cdot NH_2 \cdot OH$. Моча отравленных имеет насыщенный *темнокрасный* цвет и дает реакции на пикраминную, иногда и на пикриновую кислоту (см. Открытие пикраминной и пикриновой кислоты в моче).

Во время войны 1914 г. среди мобилизованных и в России, и в других воюющих странах наблюдались массовые случаи самоотравлений (создание искусственной желтухи) при помощи пикриновой кислоты, а также и нитрокрапок.

Открытие пикриновой и пикраминной кислоты в моче². Моча имеет насыщенный темнокрасный цвет. Окраска мочи не соответствует оранжево-красной окраске выделенной из нее пикраминной кислоты (даже при переводе ее в соль). Вероятно, темнокрасная окраска обуславливается соединением пикраминной кислоты с одной из составных частей мочи. Мочу сильно³ подкисляют разведенной серной кислотой и в делительной воронке повторно извлекают небольшими порциями эфира. Извлечение продолжают до тех пор, пока эфирная вытяжка при взбалтывании с небольшим количеством воды перестанет окрашивать последнюю. В эфире пикриновая кислота растворяется, сообщая ему едва заметную окраску. В первых порциях извлечения преобладает пикраминная кислота, а в последних — пикриновая кислота, если она еще сохранилась в организме. Пикриновая кислота как слабый электролит, мало диссоциированный, легче переходит в эфир, чем пикраминная кислота, более диссоциированная.

Эфир удобнее отогнать из колбы, соединенной с холодильником на бане или на чашке с горячей водой, *не зажигая под ними горелки*. Это дает возможность приблизительно их разделить.

Вытяжки, дающие при взбалтывании с водой чисто желтое окрашивание, сливают вместе (пикриновая кислота). Также сливают и все остальные порции. Эфирные извлечения взбалтывают для очистки с 5% раствором едкого натра и отделяют. Эфир снова промывают щелочью, прибавляя ее к первому щелочному раствору. При этом пикриновая и пикраминная кислота переходят в соли, извлекаемые из эфира водой. Затем щелочные жидкости повторно извлекают эфиром (очищают) до тех пор, пока эфир перестанет что-либо извлекать (испарение на часовом стекле). Далее щелочные жидкости

¹ В. Н. Катин-Ярцев, Гигиена труда, № 12, стр. 82, 1925; К. В. Леман, Краткий учебник профессиональной гигиены, 273, 1923.

² Описание хода открытия было впервые опубликовано в первом издании этого руководства.

³ Прибавление избытка H_2SO_4 (иона водорода) по закону действия масс уменьшает диссоциацию слабого электролита пикраминной кислоты и даже пикриновой кислоты и тем способствует переходу их из водного раствора в эфир (работы А. В. Степанова).

снова подкисляют разведенной серной кислотой и снова повторно извлекают эфиром.

При надобности эту операцию очистки повторяют. Наконец, эфирные извлечения испаряют. Остатки по испарении эфира растворяют в небольших количествах воды. Первые фракции извлечения дают оранжевый раствор (пикраминная кислота), при кипячении сообщаящий шерсти оранжевую окраску большей или меньшей интенсивности, в зависимости от количества пикраминной кислоты и количества примеси к ней пикриновой кислоты.

Последние фракции извлечения при наличии в них пикриновой кислоты дадут более или менее чистое желтое окрашивание шерсти.

Далее с фракциями пикраминной и пикриновой кислоты проводят остальные реакции, описанные выше (стр. 210).

Количественное определение при *преступных отравлениях* пикриновой кислотой обыкновенно не производится: самый факт нахождения пикриновой или пикраминной кислоты является уже достаточным доказательством.

Для количественного определения в случае *профессиональных отравлений* весь остаток эфирных извлечений после достаточной очистки может дать материал для суждения о приблизительных количествах выделившегося с мочой вещества.

Колориметрическое определение пикриновой кислоты см. ниже — Открытие и количественное определение пикриновой кислоты в воздухе рабочих помещений.

Определение пикриновой кислоты в воздухе рабочих помещений¹. Воздух, содержащий пыль пикриновой кислоты протягивается через трубку, наполненную ватой (см. определение тринитротолуола) со скоростью 8—10 л в минуту. Для определения вата из трубки вынимается в стаканчик и промывается теплой (30—40°) дистиллированной водой (в количестве 25—30 мл) до получения бесцветного раствора. В 5—10 мл промывной воды ведется определение — сравнение со стандартной шкалой. Стандартный раствор готовится из пикриновой кислоты, применяемой на этом же производстве. Раствор готовится с содержанием 0,1 — 0,01 мг в 1 мл раствора. Для приготовления стандартной шкалы в ряд колориметрических пробирок берется определенное количество стандартного раствора и доливается дистиллированной водой до объема, в котором проводится определение.

¹ В воздухе пикриновая кислота может находиться не только в виде пыли, но, как и другие нитросоединения, она заметно испаряется при обыкновенной температуре, насыщая воздух. Так, при стоянии в эксикаторе стаканчика с чистой сухой пикриновой кислотой и стаканчика с палочками едкого натра при отсутствии возможности механического перенесения пикриновой кислоты палочки едкого натра покрылись оранжево-красным слоем пикрата (о красном пикрате см. А. Степанов, Журнал русского физико-химического общества, 1910). Описание определения принадлежит О. Д. Хализовой.

Расчет ведется по формуле: $x = \frac{a \cdot b}{b \cdot v}$,

где x — количество миллиграммов пикриновой кислоты в 1 л воздуха;

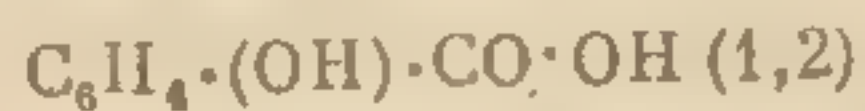
a — количество пикриновой кислоты, найденное в 5 мл пробы;

b — объем промывной воды;

b — объем раствора, в котором велось определение;

v — объем воздуха, взятого для анализа.

САЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА



Открытие. Перегоняясь с водяным паром, салициловая кислота открывается в дистилляте наряду с фенолом: она переходит также и в хлороформное извлечение из кислого раствора. Остаток по удалении хлороформа растворяют при помощи бикарбоната натрия.

Растворимость в *углекислых щелочах*, образование соли отличает салициловую кислоту (карбоновую кислоту) от карболовой кислоты (фенола). Техническая салициловая кислота, употребляемая для приготовления красок, часто содержит карболовую кислоту.

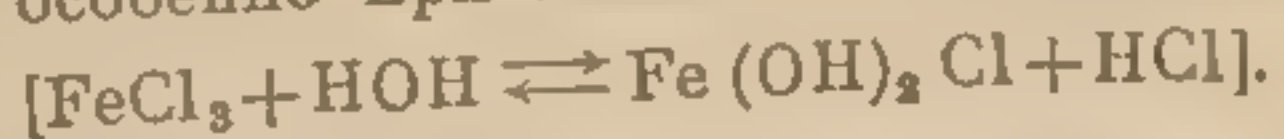
Щелочной раствор в целях очистки повторно извлекают эфиром, затем *сильно* подкисляют серной кислотой и снова повторно извлекают эфиром.

Прибавление *избытка* кислоты (пона водорода) по закону действия масс уменьшает диссоциацию салициловой кислоты в водном растворе (свободная кислота мало растворима) и, таким образом, способствует переходу ее в эфир. Эфирную вытяжку затем отфильтровывают через сухой фильтр и испаряют при комнатной температуре; остаток обрабатывают несколькими каплями воды и испытывают на салициловую кислоту.

1. Свежеприготовленный раствор *хлорного железа* дает *фиолетовое* окрашивание, не *исчезающее* от винного спирта¹.

Реакцию удобно производить следующим образом: каплю испытуемого раствора наносят на фильтровальную бумагу, смоченную раствором свежеприготовленного хлорного железа и затем высушенную.

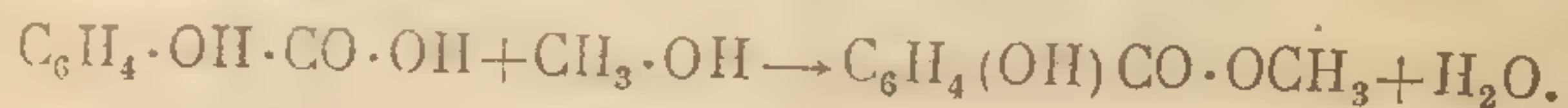
Старый раствор хлорного железа не будет давать окрашивания с салициловой кислотой, особенно при малых концентрациях ее.



¹ Такое же окрашивание дает мальтол (метилоксиширон), который образуется при поджаривании солода (содержится в корках хлеба). Мальтол не дает красного окрашивания при нагревании с реактивом Миллона (раствор азотнокислой закиси и окиси ртути в азотной кислоте) — реакцию, которую дают салициловая кислота, фенолы и белки вследствие содержания тирозина: $\text{HO} - \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{CH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{COOH}$.

2. Бромная вода (насыщенный раствор брома в воде) дает белый осадок трибромпроизводного салициловой кислоты.

3. При нагревании на водяной бане остатка (по испарении эфирного извлечения) с метиловым спиртом и концентрированной серной кислотой появляется характерный запах *метилового эфира салициловой кислоты*:



Для *количественного определения* салициловой кислоты может служить титрование едким натром в присутствии фенолфталеина.

Токсикологическое значение. Салициловокислый натрий и другие производные салициловой кислоты (аспирин, салол) широко применяются в качестве лекарств. Свободная салициловая кислота может иметь токсикологическое значение¹. Возможность применения салициловой кислоты для консервирования пищевых и вкусовых продуктов, например, яблочного теста, употребляемого для приготовления пасты, вина и т. д. (что запрещено соответствующими постановлениями), в некоторых случаях делает необходимым судебнохимическое исследование на салициловую кислоту. Нужно иметь в виду, что следы салициловой кислоты широко распространены в растительном мире (в томатах, фруктах, нормальном виноградном сусле и т. д.).

Открытие салициловой кислоты в пищевых продуктах. При исследовании мясных продуктов или консервов 50 г их измельчают, нагревают с 1% раствором соды и фильтруют. По охлаждении раствор подкисляют разведенной серной кислотой и по удалении углекислого ангидрида извлекают в делительной воронке смесью равных объемов этилового и петролейного эфира или смесью из 3 частей петролейного эфира и 2 частей хлороформа. Эфирную вытяжку испаряют при комнатной температуре и с остатком производят реакции на салициловую кислоту (стр. 213).

Так же поступают при исследовании яблочного теста, пастилы, мармеладов, часто являющихся объектами исследования.

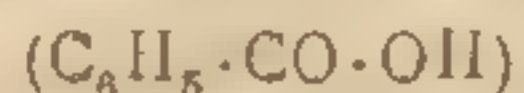
При исследовании пива надо иметь в виду, что *мальтол* (стр. 213, сноска) дает фиолетовое окрашивание с хлорным железом, а белковые тела — с реактивом Миллона (мальтол не дает реакции Миллона — стр. 213).

Для открытия салициловой кислоты в вине к нему прибавляют разведенной серной кислоты и салициловую кислоту повторно извлекают смесью петролейного и этилового эфира. В случае, когда остаток по испарении эфирного извлечения дает от хлорного железа грязноватое или черное окрашивание и осадок, жидкость разбавляют 1—2 мл раствора трехвалентного железа, отстаивают, фильтруют через влажный фильтр и промывают фильтр

¹ В литературе имеются указания на отравления эфирами салициловой кислоты, в частности, аспирином. Был также случай отравления спиртовым раствором салициловой кислоты, выпитым вместо водки.

водой. Фильтрат вместе с промывной водой подкисляют разведенной серной кислотой и снова повторно извлекают в делительной воронке смесью петролейного и этилового эфира. Остатки по испарении вытяжки испытывают хлорным железом.

БЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА

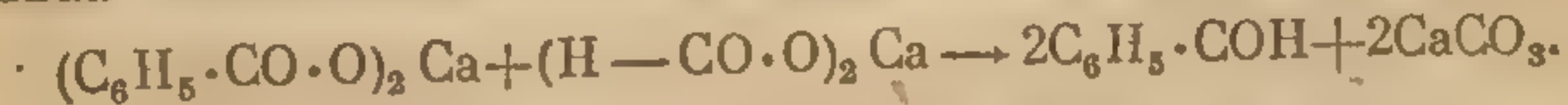


Бензойная кислота не является ядом и не служит объектом открытия в рвотных массах, внутренних органах трупов и т. д., но является консервирующим средством, запрещенным соответствующими постановлениями. В связи с последним возможны случаи, когда вопрос об ее присутствии в пищевых продуктах, фруктовых водах и т. д. может быть поставлен перед судебным химиком. Следы бензойной кислоты могут находиться в растениях.

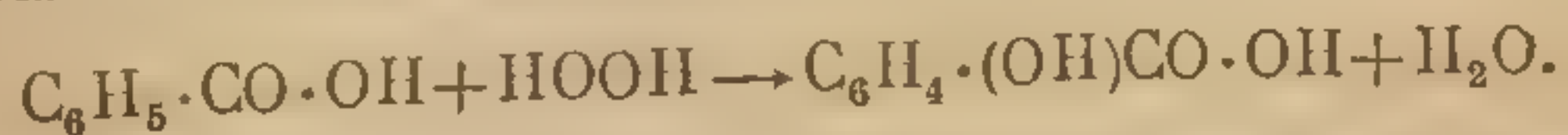
Бензойная кислота летуча с водяным паром.

Открытие. 1. Остаток по испарении хлороформенного извлечения помещают в маленький фарфоровый тигель, закрывают часовым стеклом (вогнутой стороной вниз), сверху на стекло помещают мокрую фильтровальную бумагу, и тигель *осторожно* нагревают на песчаной бане или асбестовой пластинке: на стекле образуется возгон в виде щетки игловатых кристаллов. При достаточном количестве возгона можно определить точку плавления кристаллов (бензойная кислота плавится при $120-121^\circ$).

2. Часть полученного возгона смешивают с одной или несколькими каплями муравьиной кислоты, прибавляют пегашеной извести, хорошо перемешивают и нагревают в пробирке: ощущается запах бензойного альдегида (горькоминдальный запах):



3. Часть остатка смешивают с 10 мл воды, 5 каплями раствора хлорного железа и 5 каплями *перекиси водорода*, взбалтывают и оставляют на 3—6 часов: появляется *фиолетовое* или *красно-фиолетовое* окрашивание (при нагревании тотчас же) вследствие образования салициловой кислоты:

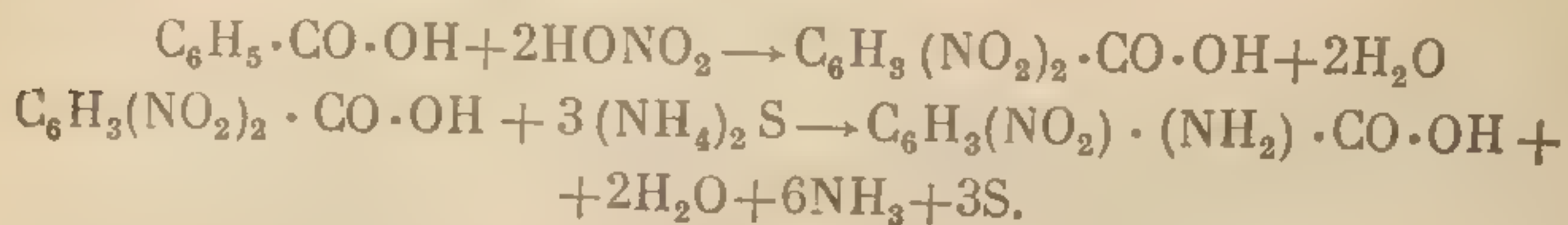


При неясном окрашивании жидкость подкисляют разведенной H_2SO_4 и извлекают эфиром, эфир испаряют, остаток растворяют в нескольких каплях воды и прибавляют 1—2 капли раствора хлорного железа: фиолетовое окрашивание (стр. 213).

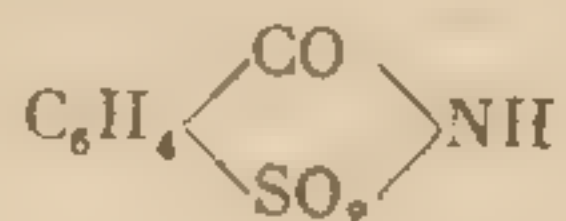
4. Часть остатка смешивают с 2 мл концентрированной серной кислоты, в которой предварительно растворено 0,2 г высушенного

¹ Ранее применялся KNO_3 , который заменен NH_4NO_3 , легче растворимым в серной кислоте (ср. А. В. Степанов, Журнал прикладной химии, № 1, в. 1, 1924).

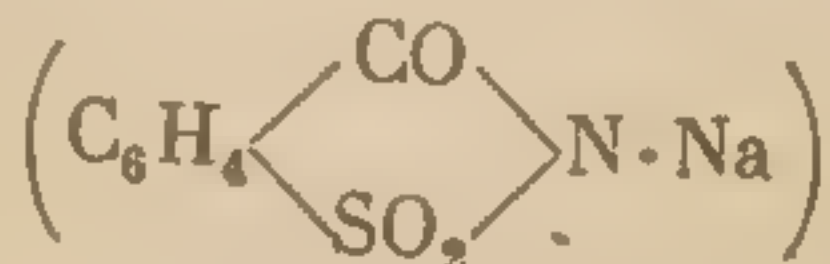
нитрата аммония (NH_4NO_3)¹ и нагревают 20 минут на кипящей водяной бане. Раствор по охлаждении разбавляют 4 мл воды, нейтрализуют аммиаком, нагревают и прибавляют сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Вследствие частичного восстановления образующейся динитробензойной кислоты появляется *темнокрасное окрашивание*:



САХАРИН



В близком химическом родстве к бензойной кислоте стоит *сахарин*, амид ортосульфобензойной кислоты, употребляемый в виде хорошо растворимой натриевой соли:

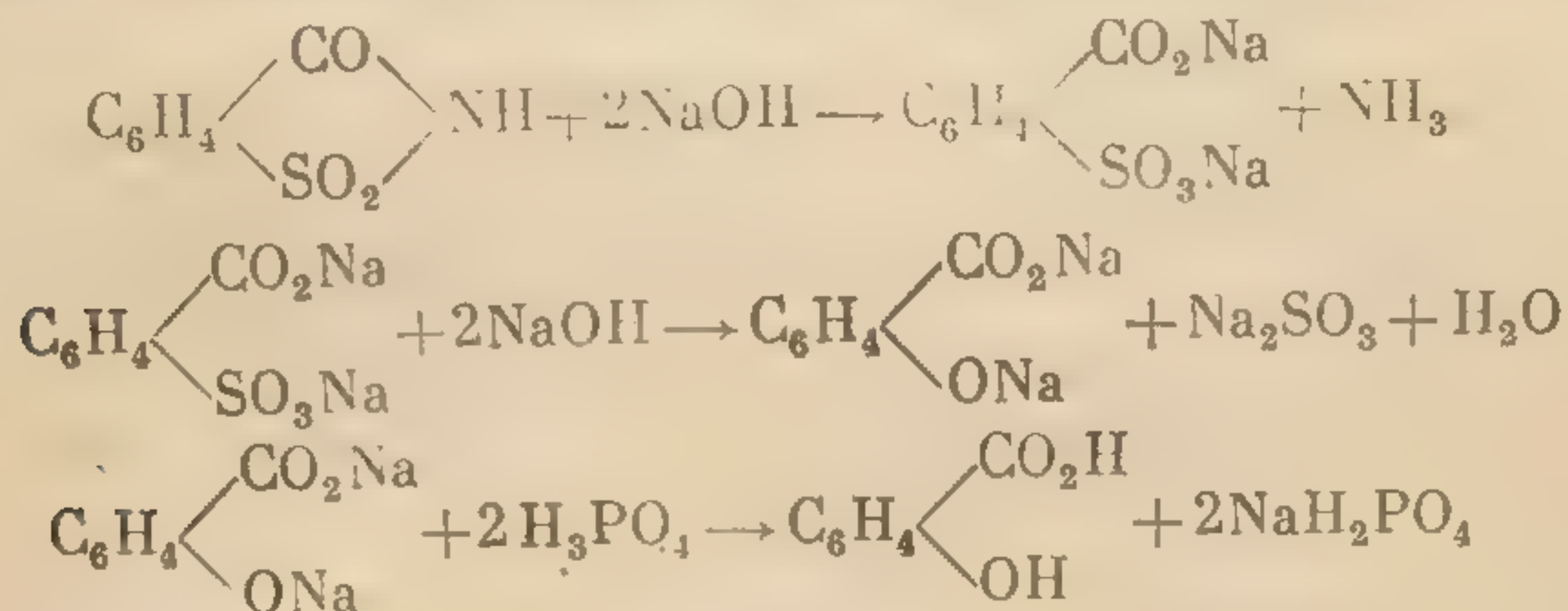


Сахарин не имеет значения яда, но фигурирует иногда в судебной химической практике. Он служит для замены ценного пищевого продукта — сахара, являясь суррогатом, не имеющим пищевого значения и, как находят некоторые авторы, не безразличным для человеческого организма.

Открытие сахараина в пищевых продуктах. Твердые объекты растирают с водой в кашицу и жидкость отфильтровывают. Фильтрат (или первоначальную жидкость при исследовании жидких объектов, как, например, квасы, фруктовые воды) подкисляют разведенной серной кислотой и повторно извлекают смесью петролейного и этилового эфира. Эфирную вытяжку промывают весьма малым количеством воды, профильтровывают через *сухой* фильтр и испаряют при комнатной температуре. Остаток растворяют в возможно малом количестве воды. При наличии сахараина раствор имеет неприятный, резко сладкий вкус (пробуют при помощи тоненькой стеклянной палочки). В этом случае производят следующие реакции.

1. Раствор смешивают с едким натром, не содержащим сульфатов, *осторожно* выпаривают *досуха*, в фарфоровом тигле и остаток сплавляют при 270° на песчаной бане. Сплав по охлаждении растворяют в горячей воде, подкисляют разведенной *фосфорной* кислотой и по охлаждении повторно извлекают эфиром. Эфирную

вытяжку испаряют при комнатной температуре и с остатком производят реакции на салициловую кислоту (стр. 213).



Предварительным исследованием убеждаются, что остаток первоначального извлечения объекта смесью петролейного и этилового эфира сам не дает реакций на салициловую кислоту.

В случае предварительного открытия салициловой кислоты последнюю для открытия сахараина удаляют, остаток эфирного извлечения смешивают с 10% серной кислотой, прибавляют перманганата калия — KMnO_4 до красного окрашивания и нагревают. При этом салициловая кислота разрушается (можно удалять салициловую кислоту и бромной водой) вследствие окисления. Жидкость по охлаждении повторно извлекают эфиром, фильтруют через сухой фильтр и фильтрат испаряют. Остаток растворяют в 2 мл воды и при наличии сладкого вкуса сплавляют с едким натром, поступая далее, как было описано выше.

Переведя сахараин в салициловую кислоту, водную жидкость по извлечении эфиром смешивают с бромной водой, не содержащей серной кислоты; кипятят до удаления брома, подкисляют разведенной соляной кислотой и осаждают хлоридом бария серную кислоту (что может служить для количественного определения).

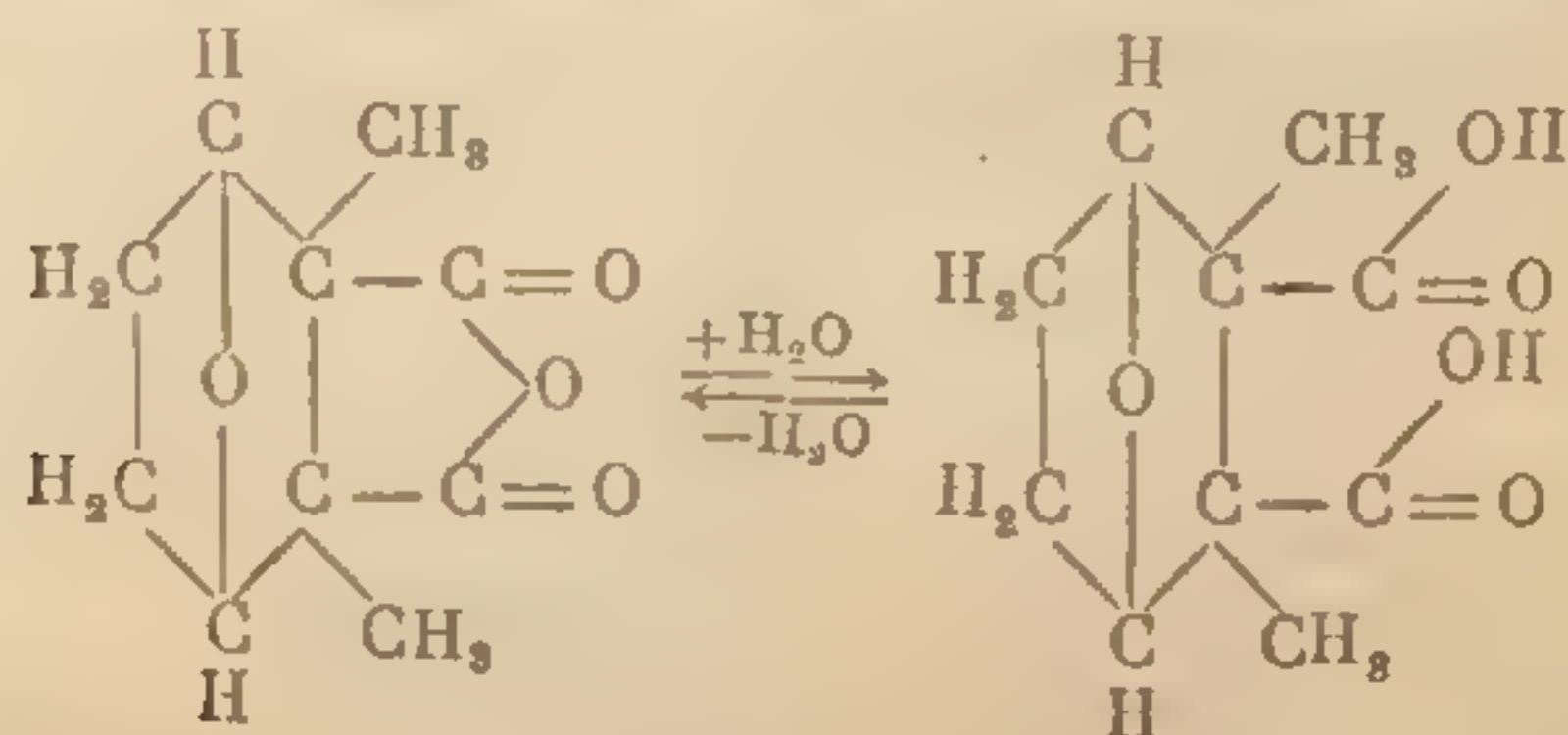
Далее количественное определение сахараина может быть произведено по количеству образовавшейся из него салициловой кислоты (см. Количественное определение салициловой кислоты, стр. 214). Часто при судебнохимических исследованиях ограничиваются лишь открытием сахараина.

2. Другим путем перевода сахараина в салициловую кислоту является окисление перекисью водорода. Остаток по испарении эфирного извлечения объекта растворяют в 1—2 мл воды, прибавляют 1—2 капли раствора хлорного железа и 2—4 капли перекиси водорода. При стоянии (скорее при нагревании) появляется фиолетовое или красно-фиолетовое окрашивание (предварительно убеждаются в отсутствии в объекте салициловой и бензойной кислоты — стр. 213 и стр. 215).

При открытии сахараина в винах дубильные и красящие вещества предварительно осаждают средним ацетатом свинца. Избыток свинца осаждают разведенной серной кислотой, поступая далее, как описано выше.

ЛАКТОНЫ

КАНТАРИДИН (ЛАКТОН КАНТАРИДИНОВОЙ КИСЛОТЫ)



Кантаридин является ядовитым веществом шпанских мух (*Lytta vesicatoria*). Частицы надкрылий шпанских мух, окрашенные в зеленый цвет, могут дать указания на присутствие их порошка в исследуемом объекте при предварительных испытаниях. Иногда в качестве объекта исследования фигурируют порошки шпанских мух¹. Сравнение порошка под микроскопом с готовым препаратом шпанских мух (*Pulvis cantharidum*) очень важно для правильности решения поставленного вопроса.

При подозрении на присутствие кантаридина исследуемый материал (рвотные массы, содержимое желудка, другие органы, а также мочу) подщелачивают едким натром и нагревают до образования гомогенной массы. Щелочную жидкость повторно извлекают хлороформом для удаления посторонних веществ (кантаридин в виде соли в хлороформ не переходит). Затем подкисляют разведенной соляной кислотой, смешивают с 4—5 частями алкоголя и нагревают с обратным холодильником для перевода кантаридиновой кислоты в кантаридин; по охлаждении фильтруют, отгоняют алкоголь под уменьшенным давлением при возможно низкой температуре и далее, не фильтруя, извлекают хлороформом. Хлороформенную вытяжку испаряют при комнатной температуре.

Полученный остаток растворяют в 1—2 каплях миндального или прованского масла и производят физиологический опыт: берут маленький кусочек фильтровальной бумаги или хлопчатобумажной ткани, пропитывают масляным раствором и прикрепляют этот кусочек при помощи липкого пластыря на плече или груди.

¹ Были случаи, когда невежественные люди, думая вызвать «любовное возбуждение», давали своей жертве под видом порошка от головной боли и т. д. порошок шпанских мух, вызывая отравление — острое воспаление почек и пр.

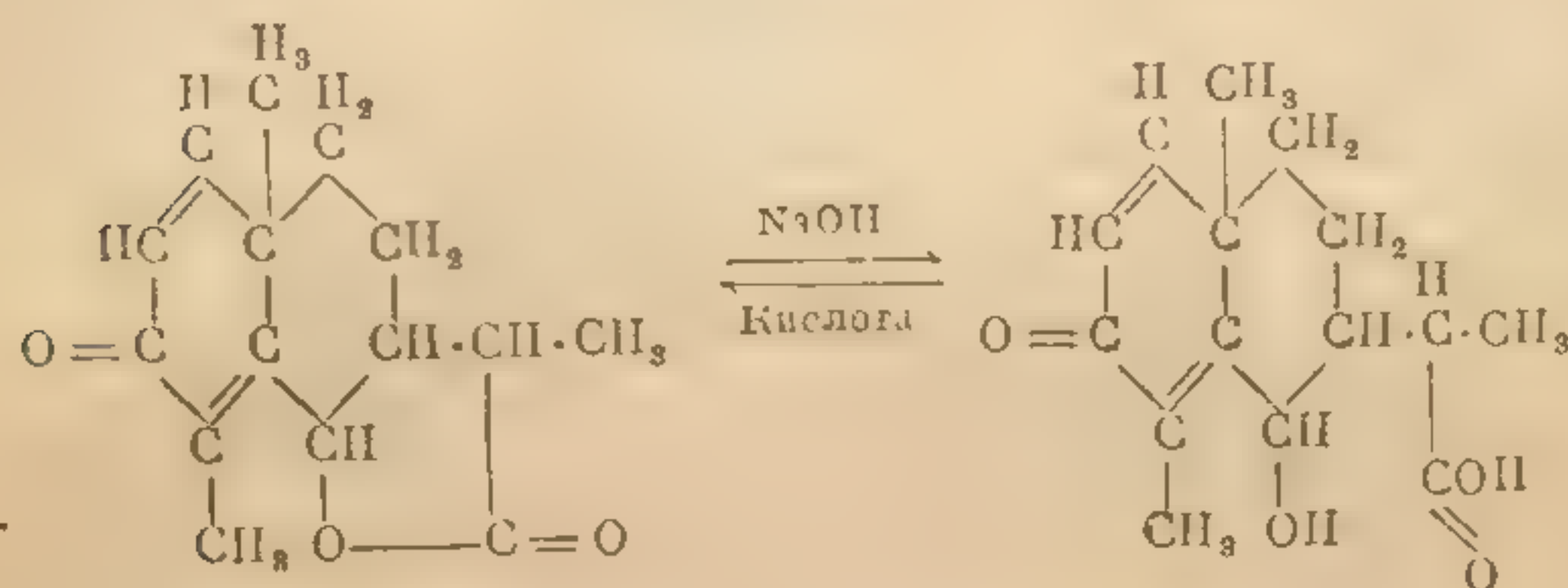
Отмечен случай (1935) судебнохимического исследования конфет, в которые был введен порошок шпанских мух (*Pulvis cantharidum*). В конфетах были видны зеленые точки (частицы надкрылий шпанской мухи). Микроскопическое исследование это подтвердило. Количество порошка на одну конфету оказалось равным 0,27 г.

Через некоторое время появляется покраснение и образуется пузырь.

Приводимые часто в учебниках химические реакции не имеют значения.

Для извлечения кантаридина из мочи можно ее прямо подкислить разведенной серной кислотой, повторно извлекать хлороформом и с остатком хлороформенного извлечения поступать, как описано выше.

САНТОНИН



Составная часть питварного семени, почти нерастворима в воде. В случаях исследования на него изменяется ход обычного изолирования. Сантонин представляет лактоп сантонипповой кислоты, в соль которой переходит при действии едких щелочей. Исследуемые части органов (свежие) и другие объекты смешивают с водой, подщелачивают едким натром (или, по Драгендорфу, известковым молоком) и нагревают несколько часов на водяной бане; продукт процеживают через марлю. Массу взбалтывают с бензолом для удаления примесей, подкисляют соляной кислотой и извлекают хлороформом. Остаток при надобности очищают растворением в едкой щелочи, извлечением бензолом и снова подкислением и извлечением хлороформом. Если возможно, очищают остатки кристаллизацией из горячей воды и производят реакции. Все операции производят «количественно» и взвешивают остаток, чтобы получить представление о максимальном количестве сантонина.

Реакции. 1. Сантонин принимает от алкогольного или водного раствора едких щелочей переходящее красное окрашивание.

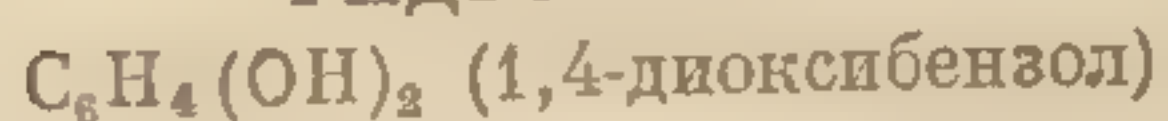
2. Сантонин нагревают в пробирке на микрогорелке с концентрированной серной кислотой, разбавленной половинным объемом воды до появления желтого окрашивания, охлаждают, прибавляют следы хлорного железа и снова нагревают: появляется фиолетовое окрашивание, переходящее в красно-фиолетовое (чувствительность 0,1 мг).

Продукты превращения сантонина в организме этих реакций не дают.

3. Температура плавления сухого сантонина около 170—171°.

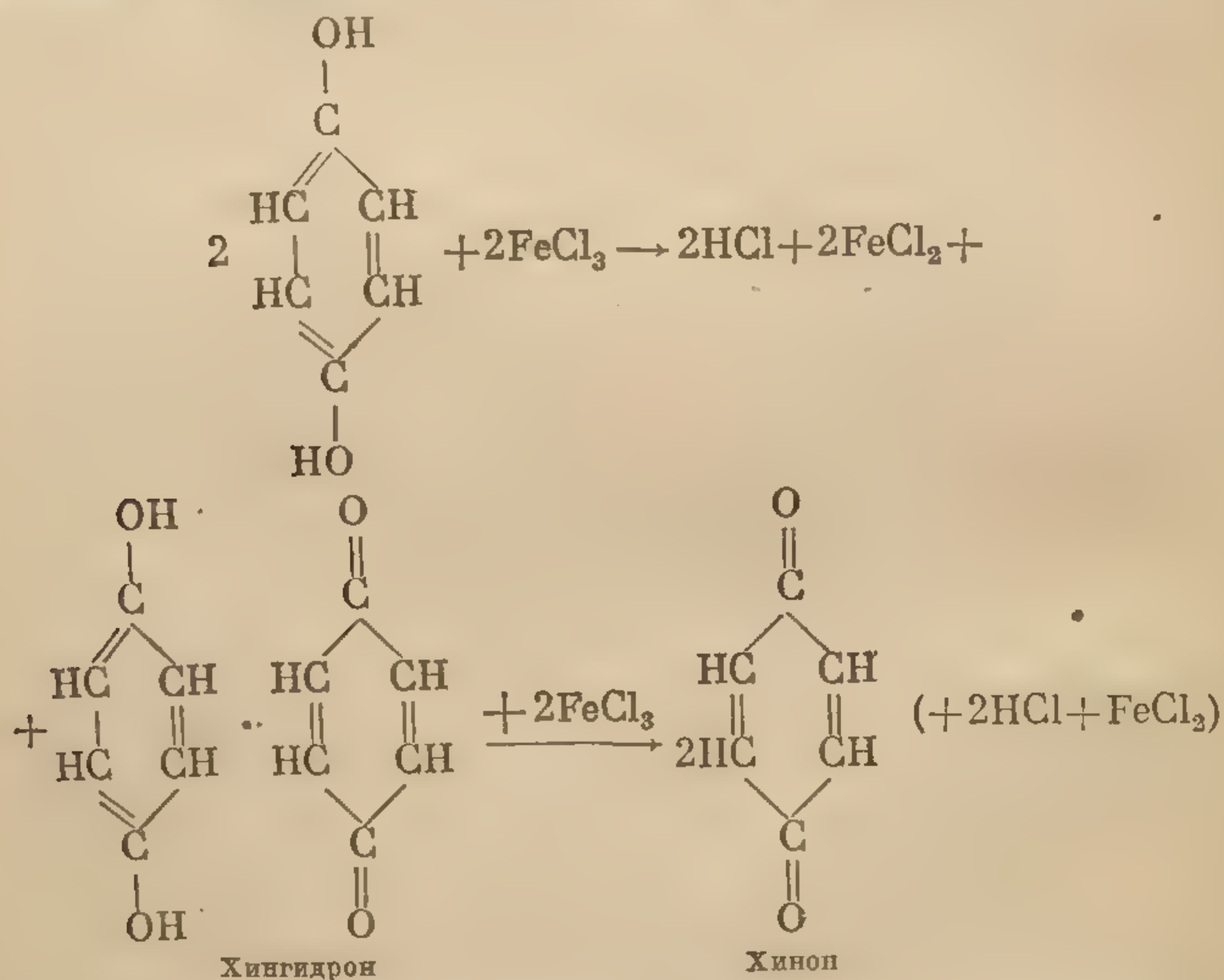
МНОГОАТОМНЫЕ ФЕНОЛЫ

ГИДРОХИНОН



Гидрохинон широко применяется в фотографии, в связи с чем не исключена возможность отравлений этим веществом. Гидрохинон, подобно его изомерам — пирокатехину (1,2) и резорцину (1,3), не улетучивается с водяным паром, как одноатомные фенолы. При отравлении гидрохиноном моча имеет темнозеленый цвет, что обусловлено присутствием хиногидрона (продукта неполного окисления гидрохинона в хинон).

Реакции. 1. Хлорное железо при *осторожном* добавлении дает сначала *зеленое* окрашивание (*хиногидрон*), переходящее при избытке FeCl_3 в *желтое* окрашивание (*хинон*):

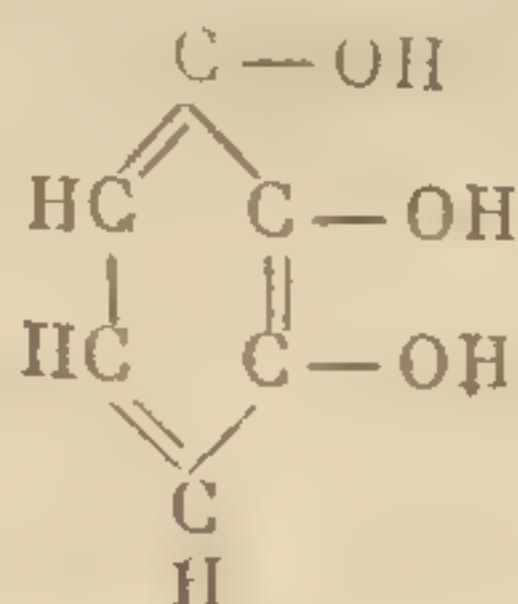


2. Гидрохинон восстанавливает без нагревания аммиачный раствор серебра. Для этого к раствору нитрата серебра прибавляют несколько капель раствора едкого натра, затем аммиака до растворения осадка.

3. Раствор гидрохинона по добавлении едкого натра бурет на воздухе.

Пирокатехин (ортодиоксибензол) и резорцин (метадиоксибензол) имеют меньшее токсикологическое значение, чем гидрохинон. С *хлорным железом* пирокатехин дает *зеленое*, резорцин — *фиолетовое* окрашивание.

ПИРОГАЛЛОЛ (РЯДОВОЙ ТРНОКСИБЕНЗОЛ)



Применяется как проявитель в фотографии; вследствие почернения при окислении употребляется для окраски волос. При этом часто применяется вторая жидкость — *перекись водорода* в щелочном растворе.

Кожа при действии пирогаллола окрашивается в темноту; моча отравленных также имеет темную окраску.

Реакции. 1. С хлорным железом пирогаллол дает *красное* окрашивание, которое от карбоната кальция переходит в *синее*.

2. При смешивании с раствором щелочи происходит моментально побурение, затем почернение.

3. Пирогаллол восстанавливает серебро из его аммиачных растворов.

НИТРОСОЕДИНЕНИЯ (ВЕЩЕСТВА НЕЙТРАЛЬНОГО ХАРАКТЕРА)

ДИНИТРОБЕНЗОЛ, ДИНИТРОТОЛУОЛЫ, ТРИНИТРОТОЛУОЛ (ТРОТИЛ)¹

Необходимость в исследовании на динитробензол, динитротолуолы и тринитротолуол может возникнуть при решении вопроса о возможности профессиональных отравлений².

Объектами исследования могут быть моча лиц, работающих с названными веществами, и воздух рабочих помещений.

Открытие в моче³. Мочу (лучше — суточное количество) сильно подкисляют разведенной серной кислотой и повторно извлекают в делительной воронке эфиром. Эфирные вытяжки сливают вместе, промывают небольшим количеством воды, фильтруют через сухой фильтр и испаряют при комнатной температуре. Остаток растворяют в ацетоне (можно в метиловом или этиловом спирте) и к раствору прибавляют 2—4 капли 5% спиртового раствора едкого натра: при наличии *динитробензола* жидкость окрашивается в *сине-фиолетовый* цвет; при наличии *динитротолуола* — в *синий*; в присутствии *тринитротолуола* — в *красный*.

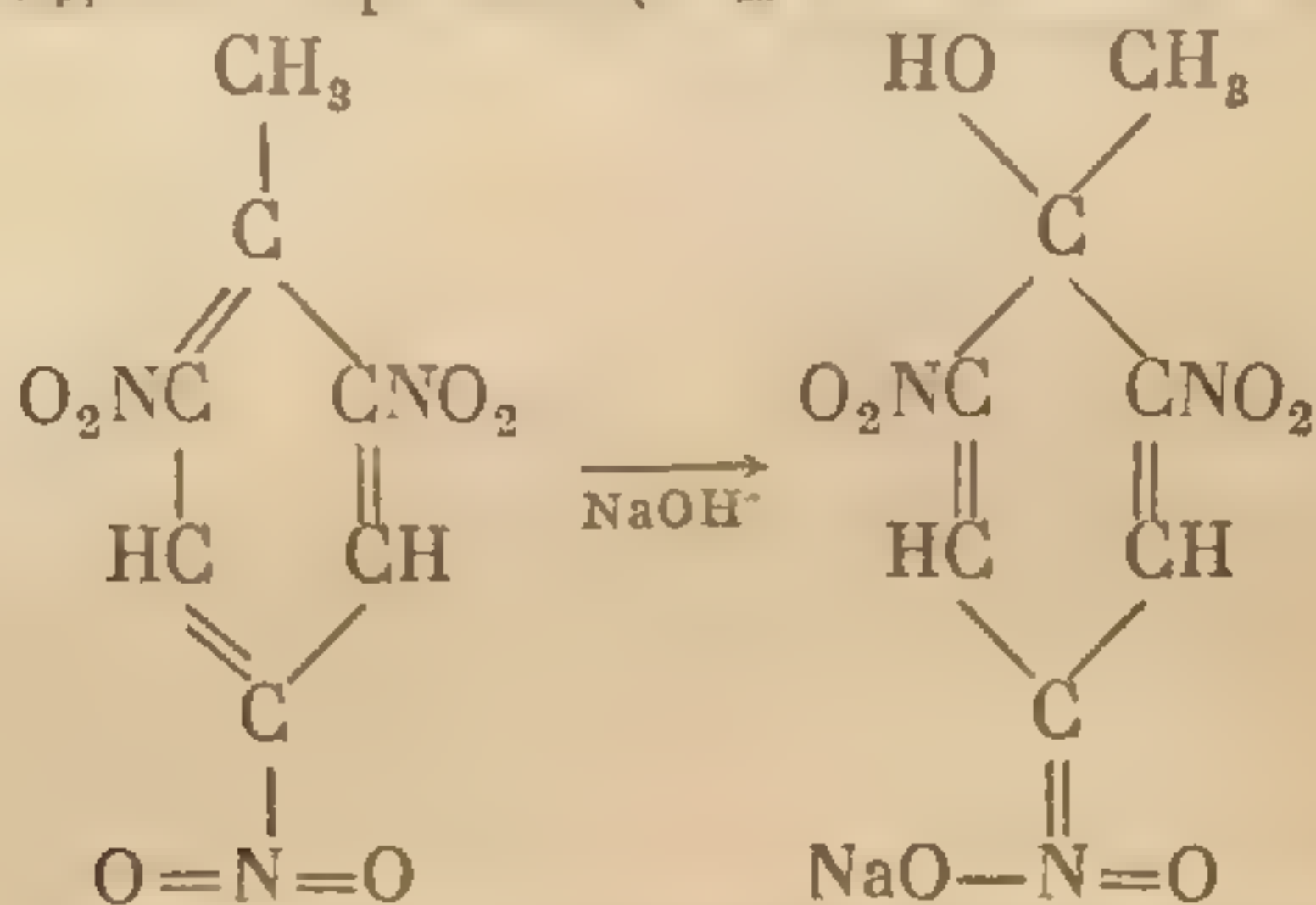
¹ Тринитробензол, сходный по реакции с тринитротолуолом, в настоящее время не имеет практического значения. Практическое значение из изомеров названных тел имеют: метадинитробензол; 1, 2, 4- и 1, 2, 6-динитротолуолы и симметричный (1, 2, 4, 6-) тринитротолуол.

² К. В. Леман, Краткий учебник профессиональной гигиены, 262, 264 1923.

³ Способ впервые был опубликован в первом издании руководства

Для количественного определения окраску полученного раствора сравнивают с окраской равных объемов стандартных растворов, содержащих определенное количество данного полинитро-соединения.

Реакцию образования окрашенных соединений объясняют появлением хиноидного строения (под влиянием NaOH). Например:



Определение пыли и паров тринитротолуола (ТНТ) в воздухе¹. Метод основан на колориметрическом определении тринитротолуола в спиртовом или ацетоновом растворе со щелочью.

Реактивы. 1. Спирт этиловый или ацетон. 2. 5% едкий натр или едкое кали. 3. Стандартный раствор ТНТ в спирте с содержанием 0,01 мг и 0,1 мг ТНТ в 1 мл.

Отбор пробы воздуха. Исследуемый воздух пропускают через аллонж, наполненный ватой (1—0,75 г). Скорость просасывания воздуха для пыли — 10—12 л в минуту, для паров — 4—5 л.

Определение. Вата из аллонжей при помощи пинцета переносится в стаканчик или чашечку и промывается подогретым (30—40°) этиловым спиртом или ацетоном до отрицательной реакции на ТНТ. (Контрольная проба со щелочью не должна давать никакого окрашивания.) Каждый раз для промывания берут 5—10 мл этилового спирта. Спирт тщательно отсасывается на воронке. Промывные растворы сливаются вместе. Для анализа берут в колориметрическую пробирку 5 мл пробы, прибавляют 0,05 мл едкой щелочи (едкое кали или едкий натр) и тщательно взбалтывают. Одновременно с пробой готовится стандартная шкала с содержанием 0,001; 0,003; 0,005; 0,007; 0,008 мг или 0,01; 0,02; 0,03 и т. д. миллиграммов ТНТ.

Стандартная шкала готовится в таких же пробирках, как и пробы.

Все пробирки стандартной шкалы доливаются до 5 мл этиловым спиртом, в каждую из них и в пробы прибавляют по 0,05 мл 5% щелочи.

Через 5—10 минут колориметрируют образующиеся фиолетовые окраски пробы и шкалы.

Чувствительность метода — 0,001 мг ТНТ в 5 мл объема.

¹ Описание принадлежит О. Д. Хализовой.

Ряд ароматических ди- и тринитросоединений, как тетрил, динитронафталин и др., мешают определению, так как дают также в спиртовом растворе со щелочью окрашенные растворы различных оттенков.

Обработанный спирт или ацетон после перегонки опять может быть применен для анализа [обязательно предварительно проверить реакцию со щелочью. Если после перегонки отработанный спирт дает окрашивание со щелочью, то нужно к спиртовому раствору прибавить еще щелочи (1 мл 5% щелочи на 100 мл спирта) и опять перегнать].

При наличии больших концентраций тринитротолуола в воздухе (содержание миллиграмма и более в 1 л) следует уменьшить объем взятого для анализа воздуха или взять пробу воздуха в эвакуированные бутылки объемом 1—2 л, после чего бутылки обмываются 20—25 мл этилового спирта и в дальнейшем ведется определение так, как указано выше.

Ввиду возможности получения искры при работе моторчика, необходимо пылесос вынести из помещения, где могут находиться пары или пыль тринитротолуола.

Пример расчета: $x = \frac{0,008 \cdot 30}{5 \cdot 40} = 0,0012$ мг/л,

где 0,008 — количество миллиграммов ТНТ, найденное в 5 мл исследуемой пробы;

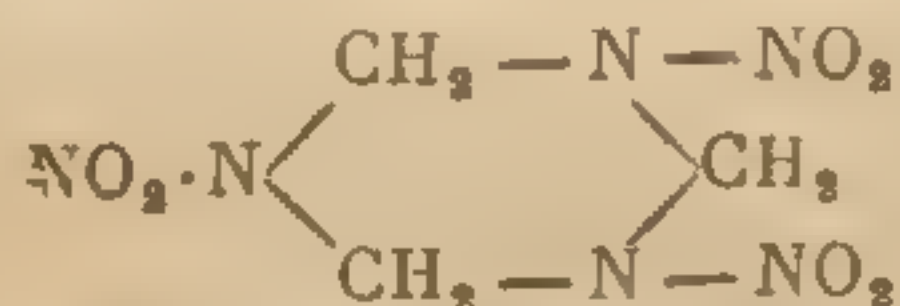
x — количество миллиграммов ТНТ в 1 л;

5 — объем исследуемой пробы;

30 — объем всей промывной жидкости;

40 — объем протянутого воздуха.

ГЕКСОГЕН (ЦИКЛОТРИМЕТИЛЕНТРИНИТРОАМИН)



Взрывчатое вещество. Готовится нитрованием уротропина — гексаметилентетрамина (действием азотной кислоты на гексаметилентетрамин). Смеси его с крахмалом служат для специальных целей. Попытки использования такого крахмала в качестве пищи вели к смертельным отравлениям. Гексоген растворим в спирте, мало в эфире и хлороформе, по испарении которых получается в бесцветных и блестящих характерных кристаллах (сравнение под микроскопом с препаратом гексогена), мало растворим в воде, легче в горячей, растворим в жирах. Как нитрамин (в связи с содержанием группы $-\text{N}=\text{NO}_2$) разлагается концентрированной серной кислотой с образованием азотистой кислоты.

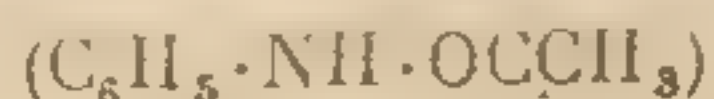
Реакции. 1. Часть кристаллов в фарфоровой чашечке смешивают с каплей раствора дифениламина в концентрированной серной кислоте (приблизительно 0,01 дифениламина на 100 частей концентрированной серной кислоты и 16 частей воды): синее окрашивание.

2. Часть кристаллов растворяют в концентрированной серной кислоте, разбавляют водой в 2—3 раза; по добавлении раствора сульфаниловой кислоты и стоянии в течение 10—15 минут подщелачивают и добавляют щелочного (свежеприготовленного) раствора β-нафтола: оранжево-красное окрашивание (азокраска).

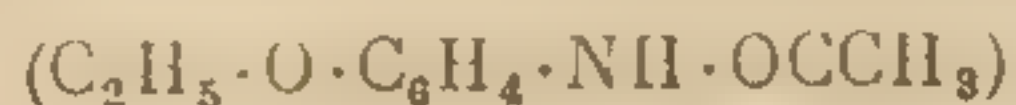
3. Часть кристаллов растворяют в концентрированной серной кислоте и добавляют кодеина или морфина: синее окрашивание¹.

ПРОИЗВОДНЫЕ АНИЛИНА И ПАРА-АМИНОФЕНОЛА

АНТИФЕБРИН (АЦЕТАНИЛИД)



ФЕНАЦЕТИН (АЦЕТФЕНЕТИДИД)²



Известны многочисленные случаи отравлений антифебрином при приеме больших доз³. Ядовитость обусловливается переходом его в анилин:

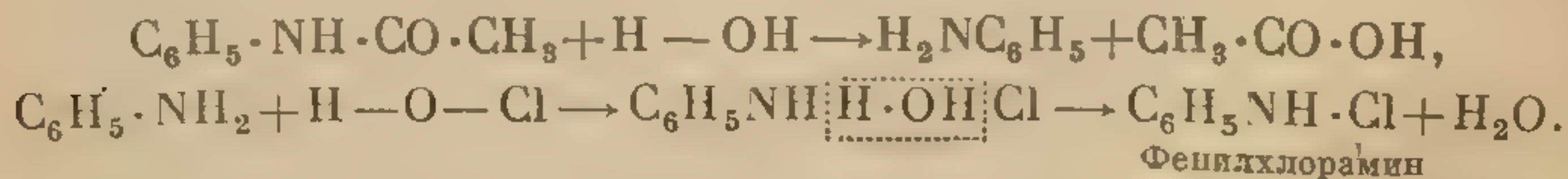


Известны также случаи отравлений⁴ и самоотравлений фенацетином.

Общие реакции производных анилина и пара-аминофенола.
1. Индифеноловая реакция. Остаток по испарении хлороформенного извлечения кипятят приблизительно одну минуту с концентрированной соляной кислотой (омыление ацетильной группы). Жидкость по охлаждении разбавляют водой (до 2 мл), прибавляют каплю раствора фенола и несколько капель свежеприготовленного раствора хлорной извести: при взбалтывании появляется *красно-фиолетовое* окрашивание.

Далее подщелачивают аммиаком: появляется (иногда через несколько минут) *синее* окрашивание — образование краски индифенола.

Происходящие с антифебрином (аналогично и с фенацетином) реакции можно представить следующей схемой:



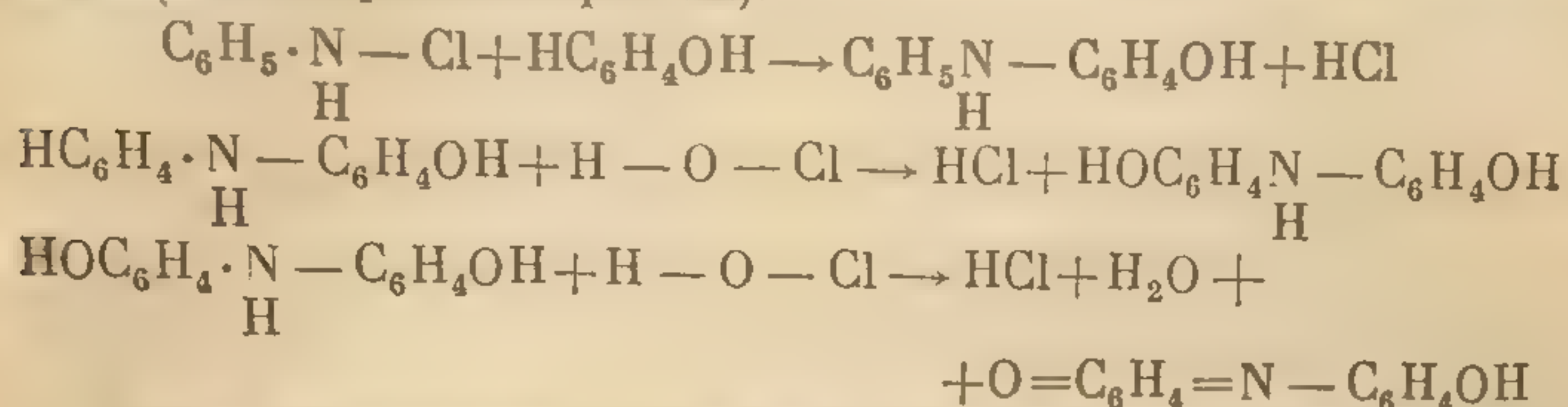
¹ С. М. Соколов (Московская городская судебно-медицинская экспертиза).

² Фенетидиды — продукты замещения водорода в аминогруппе фенетидинов на остатки кислот. Фенетидины — эфиры пара-аминофенола $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$.

³ Дозы в 1 г уже вызывали отравления.

⁴ Подобно антифебрину, уже медицинские дозы фенацетина в 0,5 г, часто повторяемые, приводили к смертельным отравлениям.

Фенилхлорамин при конденсации и дальнейшем окислении хлорноватистой кислотой дает красно-фиолетовый продукт (реакции анилина и пара-аминофенола):

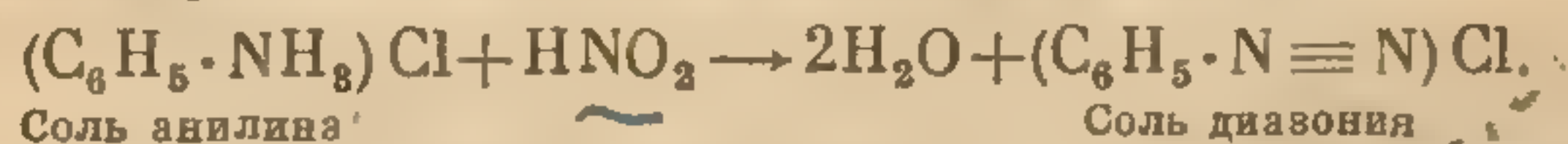


Синее окрашивание характерно для анилина (и пара-аминофенола) только при наличии получающегося вначале *красно-фиолетового* окрашивания, так как один фенол в аммиачном растворе дает от хлорной извести синее окрашивание.

2. Реакция образования азокраски. Полученный кипячением солянокислый раствор охлаждают по возможности до 0°, прибавляют (по каплям) несколько капель раствора нитрита натрия NaNO_2 (1%) до тех пор, пока при смачивании капель жидкости иодкрахмальной бумажки¹ не появится посинение (выделение иода избытком азотистой кислоты); тогда к жидкости прибавляют слой щелочного раствора β -нафтола:

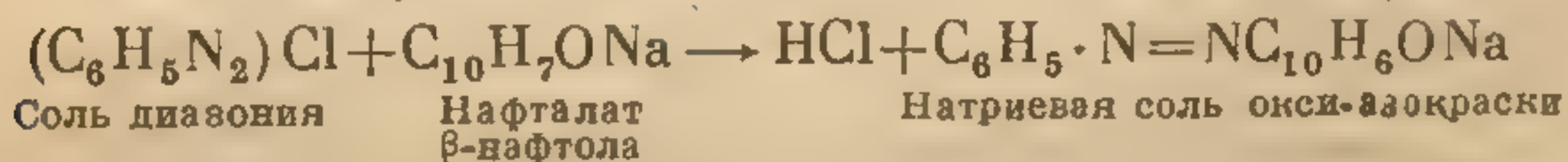


появляется красное кольцо различных оттенков.



Соль анилина

Соль диазония



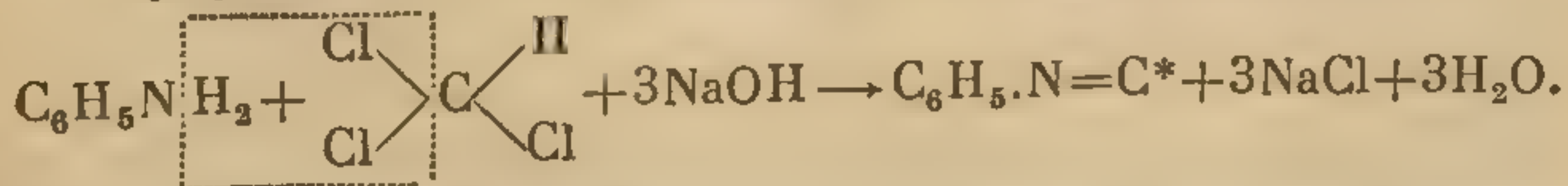
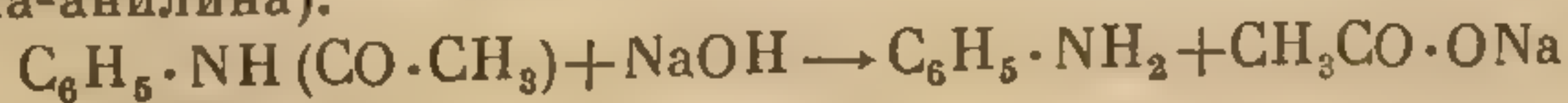
Соль диазония

Нафталат β -нафтола

Натриевая соль окси-азокраски

Аналогично из пара-аминофенола образуется его соль $\text{H}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{Cl}$, а из фенетидина $(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{Cl}$.

Частные реакции антифебрина. 1. Небольшое количество остатка по испарении хлороформенного извлечения кипятят с алкогольным раствором едкого натра и несколькими каплями хлороформа: ощущается запах *изонитрила* (реакция первичного амина-анилина).



¹ Иодкрахмальную бумажку готовят, смачивая фильтровальную бумагу раствором иодида калия и крахмального клейстера и высушивая. Бумажка не должна синеть при смачивании разведенной кислотой (посинение укажет на присутствие в КJ иодата калия KJO_3).

* Для уничтожения запаха изонитрила жидкость подкисляют разведенной серной кислотой и кипятят.

2. Часть остатка смешивают с концентрированной серной кислотой и несколькими каплями этилового алкоголя; смесь нагревают несколько минут на кипящей водяной бане и по охлаждению осторожно разбавляют водой: ощущается запах уксусноэтилового эфира.

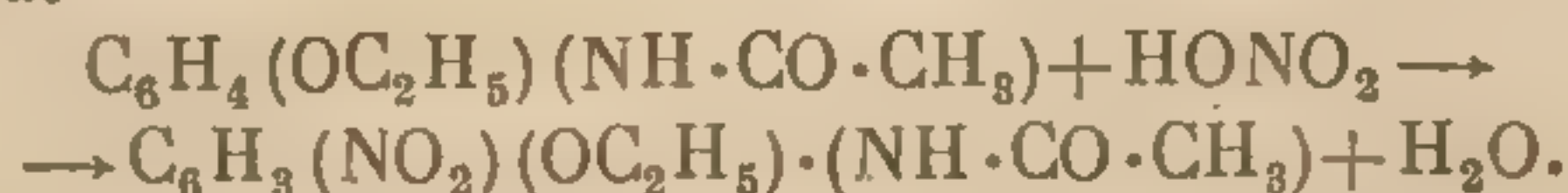
В чистом виде антифебрин образует бесцветные прозрачные кристаллы, трудно растворимые в холодной воде (1 : 230), с температурой плавления 113—114°.

Частные реакции фенацетина. 1. Часть остатка по испарении хлороформенного извлечения кипятят с соляной кислотой (стр. 224), охлаждают и прибавляют несколько капель 2% раствора хромового ангидрида: появляется рубиновокрасное окрашивание.

При тех же условиях антифебрин дает желтое окрашивание, переходящее в зеленое (соли окиси хрома).

2. Проба на уксусную кислоту (см. Антифебрин, реакция 2): образование уксусноэтилового эфира при наличии фенацетина получается так же, как при наличии антифебрина.

3. С разведенной азотной кислотой при нагревании фенацетин дает желтое окрашивание, при больших концентрациях — оранжево-красное. Антифебрин не дает окрашивания. При достаточной концентрации по охлаждению выделяются желтые иглы нитрофенацетина.



Если возможно, нитрофенацетин отфильтровывают, промывают, перекристаллизовывают, высушивают между листами фильтровальной бумаги и определяют точку плавления (103°).

ДУЛЬЦИН. ЭТОКСИФЕНИЛМОЧЕВИНА



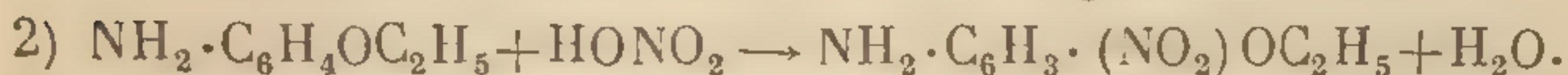
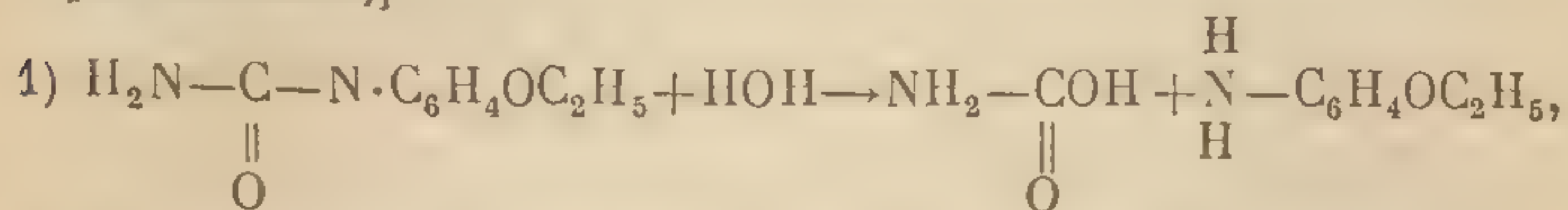
В 1892 г. появился суррогат сахара — дульцин, легко приготовляемый, а потому и более дешевый. Дульцин представляет собой бесцветные кристаллы. Под влиянием кислот гидролизуетс¹ с образованием более ядовитого фенетидина (этоксианилина $\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$).

Из насыщенных водных растворов (растворимость при обычной температуре 1 : 800) при понижении температуры выделяется в виде кристаллов, скопляясь в остатке жидкости (например, сиропа). Употребление таких жидкостей с большим количеством дульцина вело в некоторых случаях к смертельным отравлениям (особенно маленьких детей¹). Трудно растворим в эфире и хлороформе, легко — в спирте.

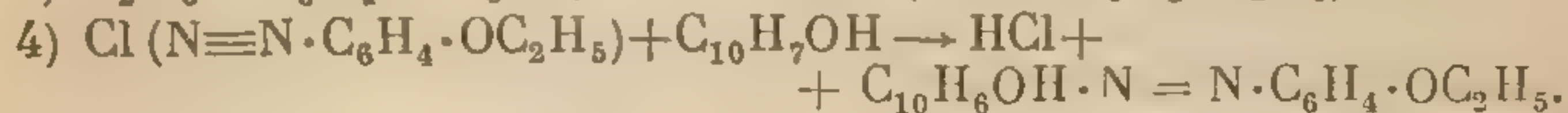
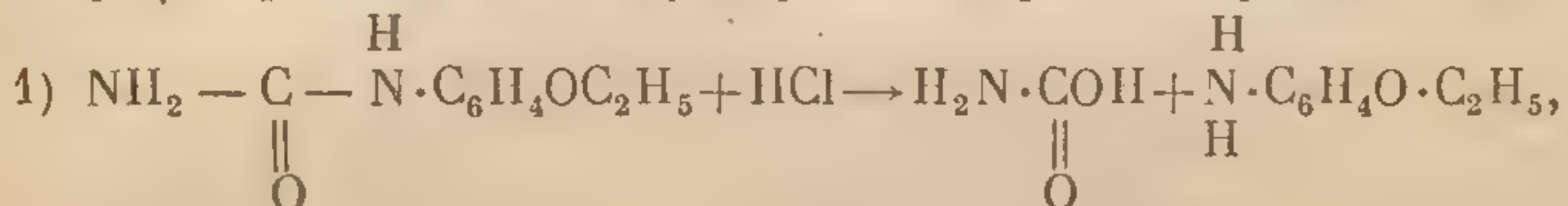
Реакции дульцина. Из спиртового извлечения содержимого желудка выделяется в виде кристаллов (очищается кристаллизацией из горячей воды).

¹ Дульцин обладает кумулятивными свойствами.

1. При нагревании с разведенной азотной кислотой дает желтое окрашивание [образование нитрофенетидина (реакция, общая с фенацетином)].



2. Нагревают с соляной кислотой (удельного веса 1,12); к раствору по охлаждении добавляют 1% раствора нитрита натрия (до выделения иода на бумажке, смоченной раствором иодида калия и крахмальным клейстером). Спустя 5—10 минут подщелачивают едким натром и прибавляют свежеприготовленного раствора β-нафтола в едком натре: оранжево-красное окрашивание.



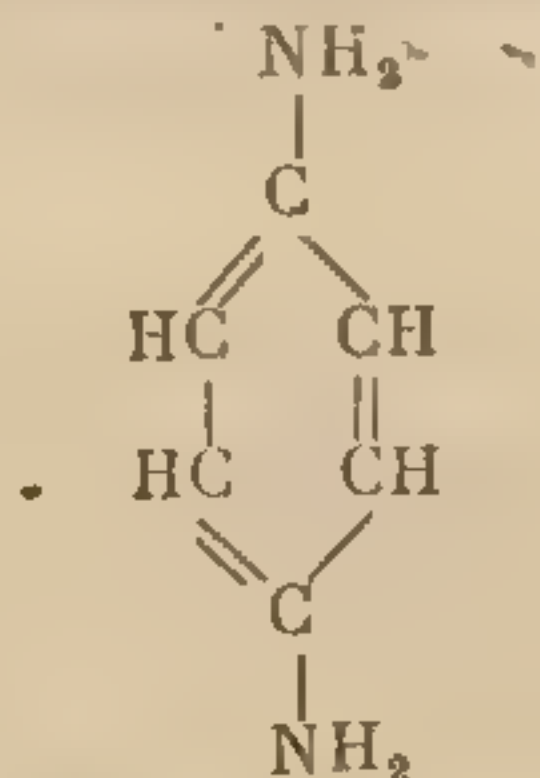
3. При нагревании сухого дульцина происходит выделение аммиака.

4. При кипячении дульцина с раствором едкого барита образуется осадок карбоната бария (гидролиз остатка мочевины).

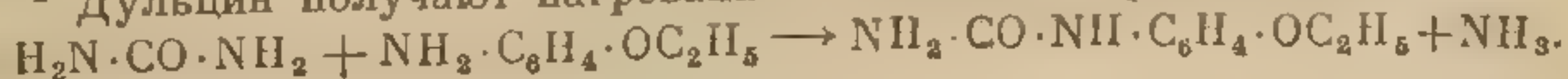
5. При кипячении дульцина с нитратом серебра получается фиолетовое окрашивание, которое от добавления нагретого этилового спирта делается виннокрасным.

Реакции фенетидина (продукта гидролиза дульцина). Фенетидин дает вышеописанные реакции 1 и 2. Для констатирования фенетидина (как примеси при производстве¹ или как продукта гидролиза дульцина) при реакции 2 не производят гидролиза соляной кислотой, а при диазотировании подкисляют уксусной кислотой.

ПАРА-ФЕНИЛЕНДИАМИН



¹ Дульцин получают нагреванием мочевины и фенетидина:



Обыкновенно применяется его хлористоводородная соль.

Входит в состав различных красок для волос; может вызвать воспаление кожи и явления общего отравления. Применяется под названием урсол (Д) для окраски мехов и при недостаточной работе органов охраны труда может вызвать профессиональные отравления.

При неполном окислении оставшийся пара-фенилендиамин может вызвать дерматиты. Некоторые авторы объясняют это явление особой чувствительностью. Решает вопрос описанное ниже испытание¹.

Для открытия пара-фенилендиамина в красках для волос, представляющих жидкости, их слабо подщелачивают (прибавляют сульфида аммония для предупреждения окисления) и извлекают эфиром.

Эфирную вытяжку испаряют, остаток очищают возгонкой. Для этого остаток помещают в фарфоровый тигель, покрывают часовым стеклом вогнутой поверхностью вниз и нагревают на песчаной бане (см. возгонку бензойной кислоты, стр. 215). Кристаллический возгон окрашивается затем вследствие окисления в бурый цвет; температура плавления его — около 140° (совершенно чистый пара-фенилендиамин плавится при 147°).

Для дальнейшего исследования полученный возгон растворяют в воде и слабо подкисляют разведенной соляной кислотой.

1. С несколькими каплями 5% раствора нитрита натрия (NaNO_2) жидкость принимает *желтое окрашивание*, переходящее при подщелачивании едким натром в темное, бурокрасное.

2. С избытком раствора хлорной извести пара-фенилендиамин дает белый хлопьевидный осадок *хинондихлорамина*.

3. С сероводородом и хлорным железом при нагревании получается *фиолетовое окрашивание*.

4. С анилином и небольшим количеством хлорного железа получается *синее окрашивание* (образование *индамина*).

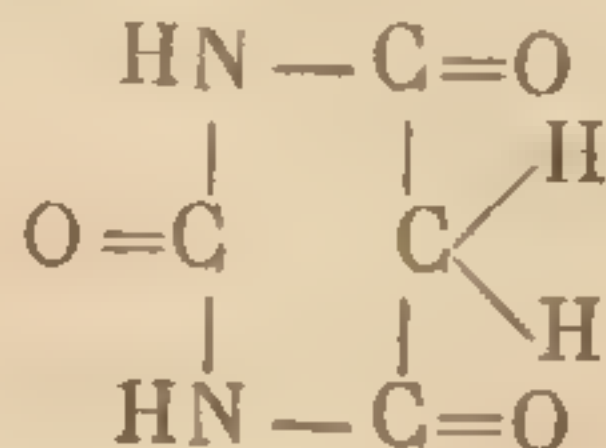
При исследовании окрашенных волос их обрабатывают при нагревании разведенной соляной кислотой (1:4). Кипятят несколько минут бурый раствор, причем окрашивание переходит в вишнево-красное, фильтруют, охлаждают и прибавляют несколько капель 5% раствора нитрита натрия. При этом вишневокрасный цвет переходит в желтобурый.

Полученная соль *диазония* дает с β -нафтолдисульфоновой кислотой яркую *фиолетовую* краску, окрашивающую фильтровальную бумагу в *синий* цвет.

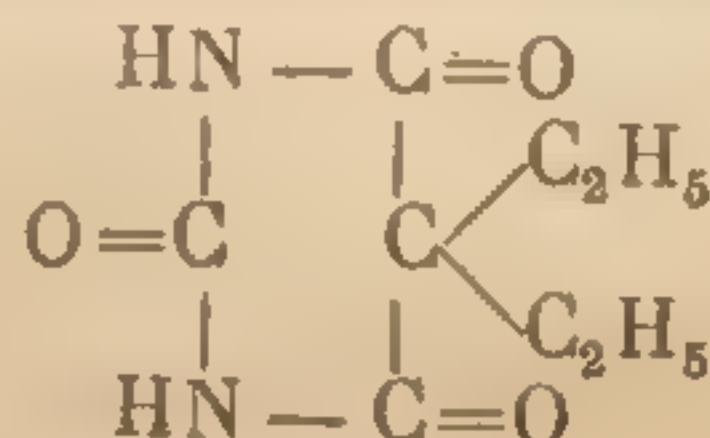
¹ Открытие пара-фенилендиамина; ванилин в концентрированной соляной кислоте дает с парасоединением красное окрашивание (отличие от других диаминов).

БАРБИТУРАТЫ

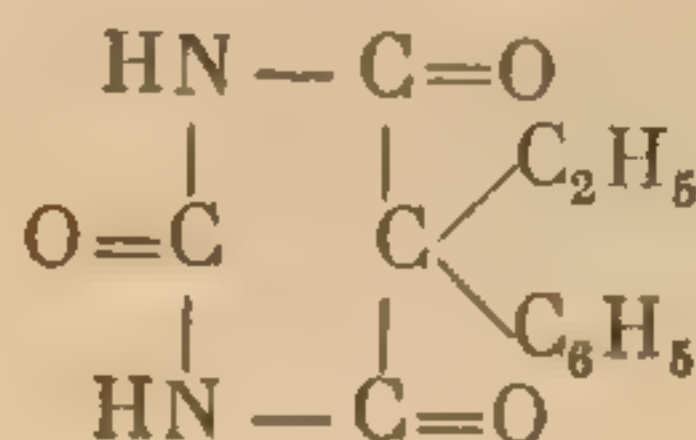
Барбитураты — продукты замещения водорода в барбитуровой кислоте (уреиде малоновой кислоты)



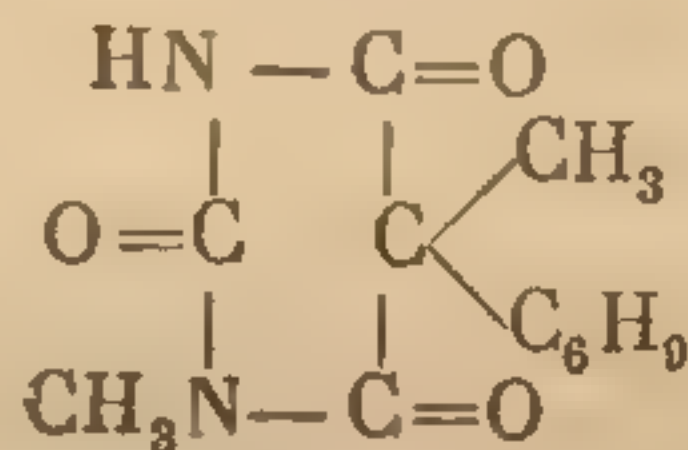
различными радикалами (например, в веронале этилами, в люминале этилом и фенилом и т. д.). У нас наиболее часто применяются и дают случаи судебнохимических исследований веронал:



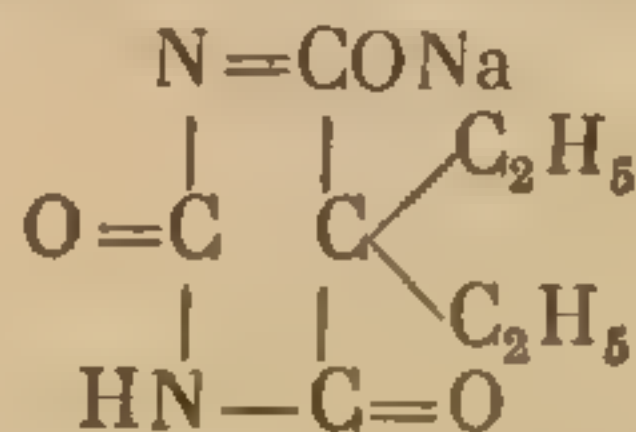
люминал:



и гексенал (эвипал):



Барбитураты со щелочами дают растворимые в воде эноляты, в виде которых часто применяются, например, меинал — диэтилбарбитурат натрия или веронал-натрий



Эноляты не извлекаются хлороформом, и поэтому барбитураты извлекаются только из кислого раствора.

Барбитураты (преимущественно веронал и люминал) дали многочисленные отравления¹: несчастные случаи (вследствие

¹ Отравление барбитуратами. В. И. Прозоровский, Сборник работ Государственного научно-исследовательского института судебной медицины, Судебная медицина, стр. 54, 1940.

смешений с другими медикаментами, преувеличенных доз и т. п.). Барбитураты стойко противостоят разрушению в трупе (А. И. Костякова находила веронал через 6 недель, Панцер — через 4 недели, Крафт — даже через 1½ года).

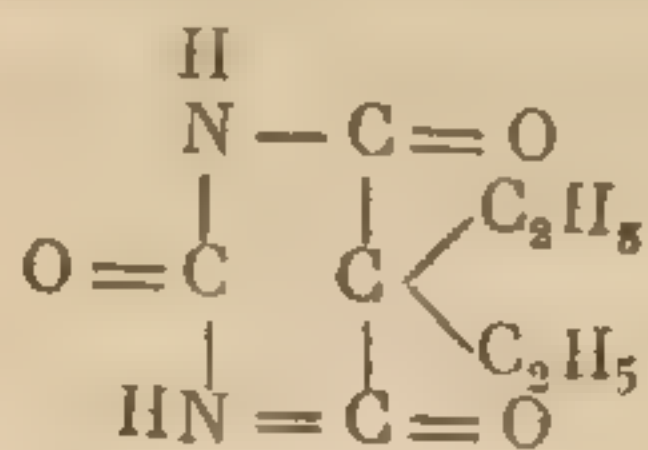
Общие реакции барбитуратов¹

Полученный из кислого извлечения барбитурат подвергают очистке: остаток растворяют добавлением едкой щелочи, если нужно фильтруют, подкисляют снова и извлекают хлороформом².

1. Часть остатка растворяют на предметном стекле в капле концентрированной серной кислоты. По разбавлении каплей воды получают сначала аморфный осадок, который через 15—20 минут дает кристаллы, характерные под микроскопом для того или другого барбитурата: для люминала — иглы, группирующиеся в сферонды, для веронала — прямоугольные призмы, для эвипана — пушистые ветки³. Сравнивают форму кристаллов с формой кристаллов, полученных при тех же условиях из препаратов барбитуровой кислоты.

2. Часть остатка из кислого раствора помещают в фарфоровую чашечку и подводят каплю смеси из равных объемов раствора кобальта и 25% раствора аммиака; при наличии барбитуратов постепенно появляется красно-фиолетовое окрашивание.

ВЕРОНАЛ (БАРБИТАЛ)



Веронал в больших дозах вызывает смертельные отравления.

Открытие. Остаток по испарении хлороформенной вытяжки из кислого раствора обрабатывают горячей водой, раствор обесцвечивают животным углем. Жидкость подщелачивают едким натром и очищают повторными извлечениями эфиром. Затем подкисляют разведенной серной кислотой и извлекают веронал эфиром. По испарении эфирного извлечения при *достаточном количестве веронала* получается кристаллический остаток.

¹ Из большого числа реакций на многочисленные барбитураты в дальнейшем приводятся частные реакции, наиболее часто встречающиеся. Рассмотрение других барбитуратов см. А. И. Костякова, Сборник работ Государственного научно-исследовательского института судебной медицины, 1940, и Диссертация, Московский фармацевтический институт, 1945.

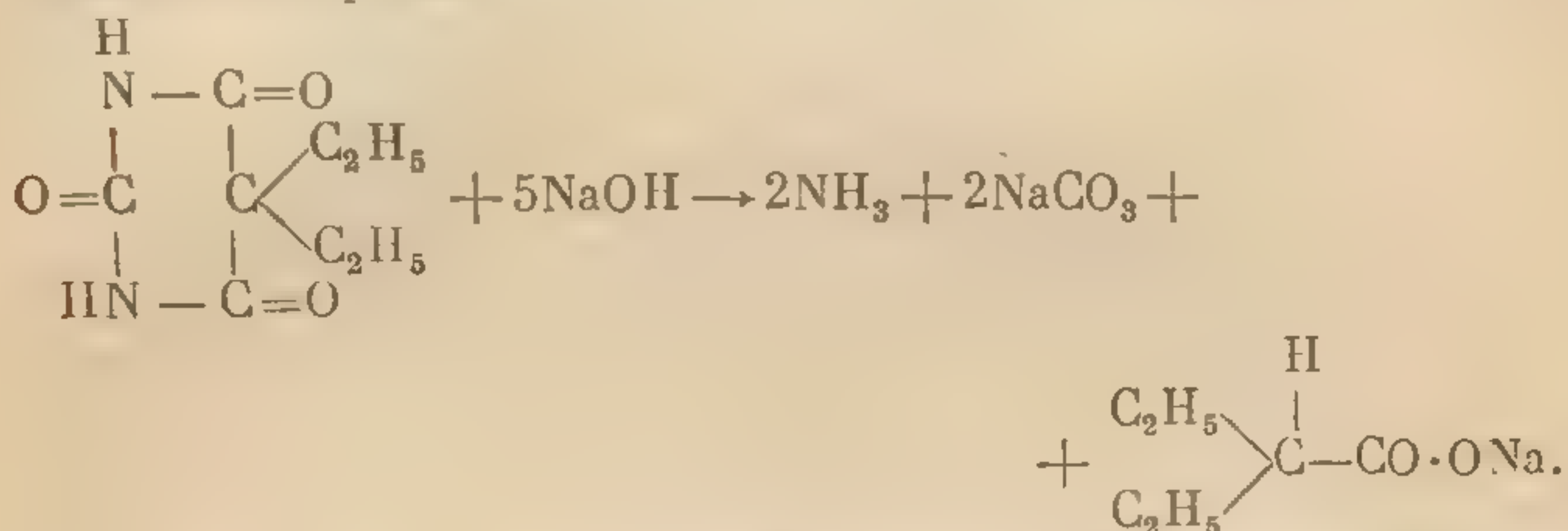
² При специальном указании о поисках барбитуратов в некоторых случаях имеет смысл извлекать их эфиром.

³ А. И. Костякова, Сборник работ Государственного научно-исследовательского института судебной медицины, стр. 63, М., 1940.

1. Остаток подвергают возгонке. Полученное вещество (обыкновенно в виде твердых пгг) плавится при 187—188°. Чистый веронал плавится при температуре 189—191°.

Смешивают исследуемую пробу с чистым вероналом и снова определяют температуру плавления. При наличии веронала добавление последнего не понижает точки плавления. Далее возгон (форму кристаллов) сравнивают с возгоном чистого веронала (см. ниже).

2. При сплавлении *возгона* в фарфоровом тигельке с едким натром образуется аммиак, а при подкислении раствора сплава выделяется угольный ангидрид и ощущается запах, напоминающий запах прогорклого масла (диэтилуксусная кислота — изомер капроновой кислоты). Эта реакция возможна лишь при достаточном количестве веронала.



3. Часть возогнанного остатка помещают на предметном стекле и прибавляют раствор хлорцинкиода (1—2 капли): образуются окрашенные прямоугольные пластинки (рис. 27).

Для приготовления хлорцинкиода поступают следующим образом: 60 частей ZnCl_2 растворяют в 34 частях воды, а затем в полученной жидкости растворяют еще 6 частей KJ и добавляют столько иода, сколько может раствориться (признак — осадок на дне).

Микрокристаллические реакции открытия веронала^{1,2}. 1. Характерной для веронала является реакция с аммиачным раствором нитрата серебра. Чувствительность реакции 3 γ веронала в капле.

Воспроизведение реакции: одну каплю раствора веронала помещают на предметное стекло, высушивают ее и смешивают с 1—2 каплями 5% аммиачного раствора серебра: через 10—15 минут на краях капли образуются кристаллы в виде челноков, позже — друз (рис. 28).

Другие вещества, извлекаемые из кислого раствора, как салициловая и бензойная кислота, кантаридин, дают кристалли-

¹ Е. Е. Рождественская, Микрхимические реакции веронала, Фармация, № 4, 1938.

² Е. Е. Рождественская, Открытие веронала в трупном материале, Бюллетень по вопросам судебной медицины и пограничных областей, № 1, М., 1939.

ческие осадки иного вида. Кофеин кристаллического осадка не дает.

2. Реакция веронала с 3% раствором сульфата меди в присутствии небольшого избытка пиридина также является характерной для веронала. Чувствительность реакции — 0,02 мг или 20 γ веронала в одной капле.

Воспроизведение реакции: одну каплю аммиачного раствора веронала помещают на предметное стекло и высушивают на воздухе,

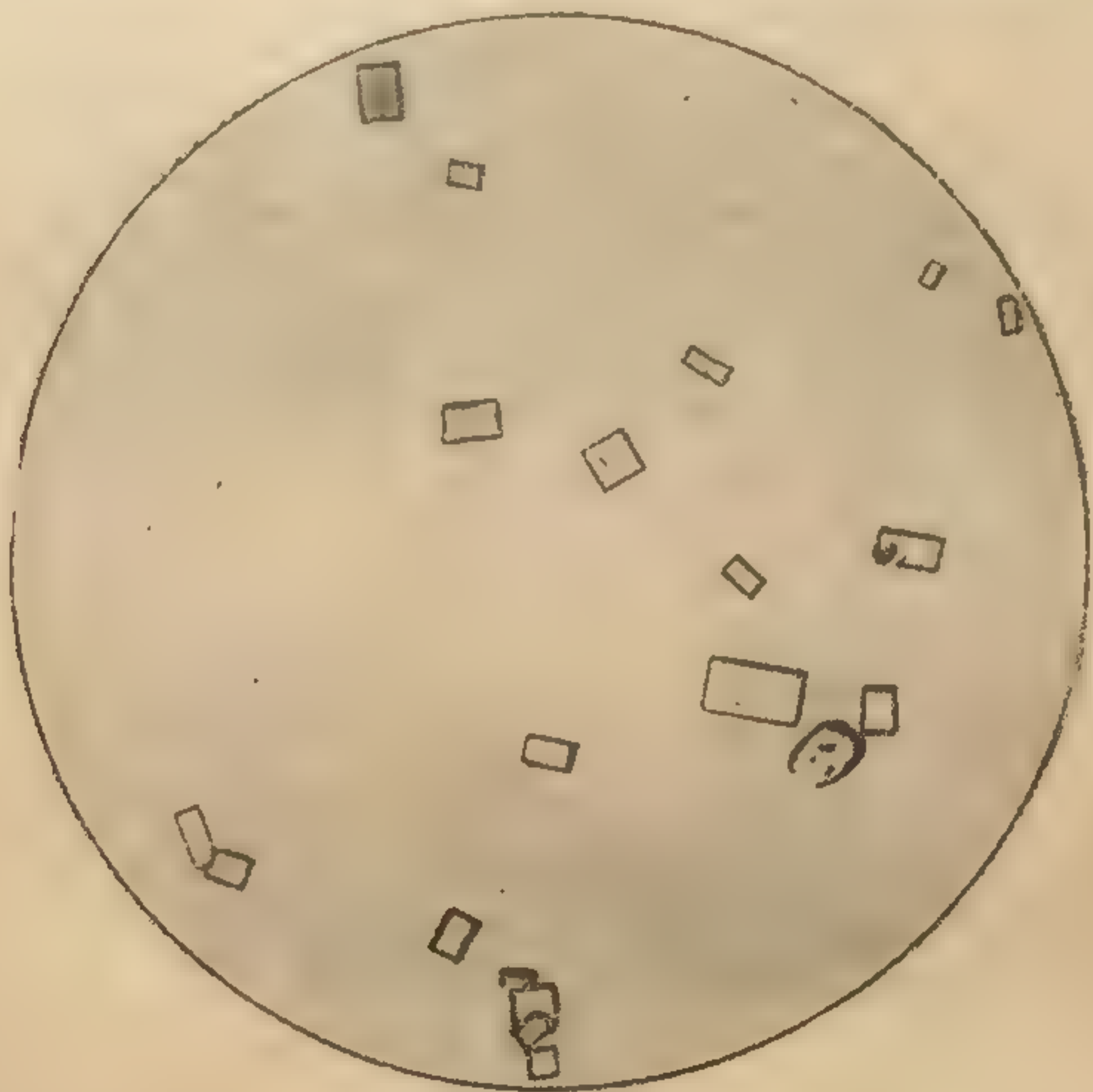


Рис. 27. Кристаллы, образованные вероналом с хлорцинкиодом.

затем прибавляют 1—3 капли 10% водного аммиака и 1—2 капли 3% раствора сульфата меди в присутствии пиридина: тотчас же появляется муть фиолетового цвета, а через 2—3 минуты по краям капли становятся заметными при малом увеличении красивые кристаллы слабофиолетового цвета в виде крестов, друз, звездочек и прямоугольников, сохраняющиеся некоторое время (рис. 29). Фиолетовая окраска комплексного медного производного веронала является характерной для группировки атомов — $\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}$, — находящейся в веронале, дающей с солями меди «биуретовую» реакцию, свойственную самому биурету ($\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CONH}_2$), белкам и другим веществам, имеющим группировку — $\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}$ —.

Салициловая и бензойная кислота, кантаридин, кофеин, феноацетин не дают кристаллических осадков.

ка не

исут-
ерной
уве-

твора
духе,

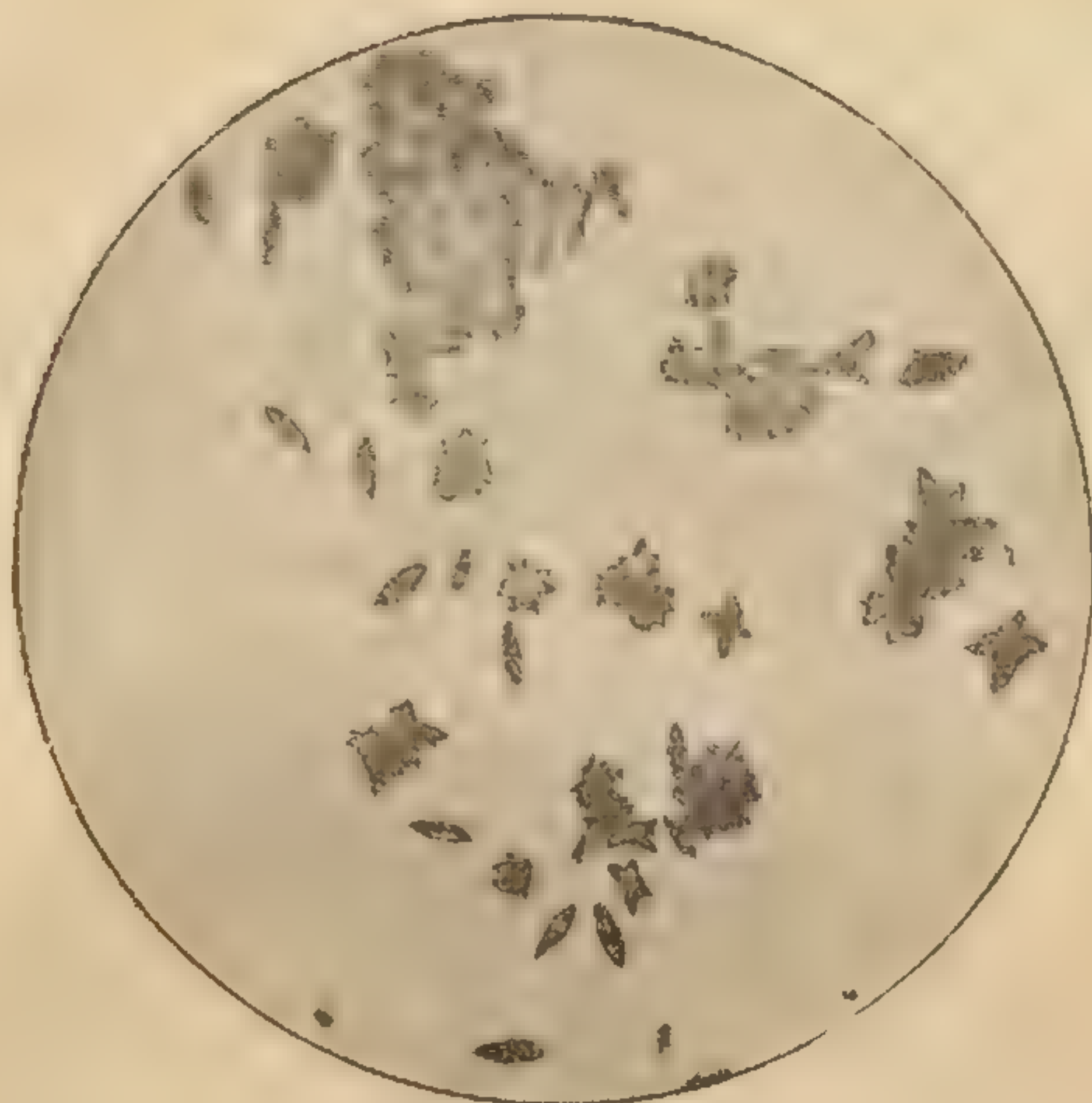


Рис. 28. Продукт взаимодействия веронала с аммиачным раствором серебра.

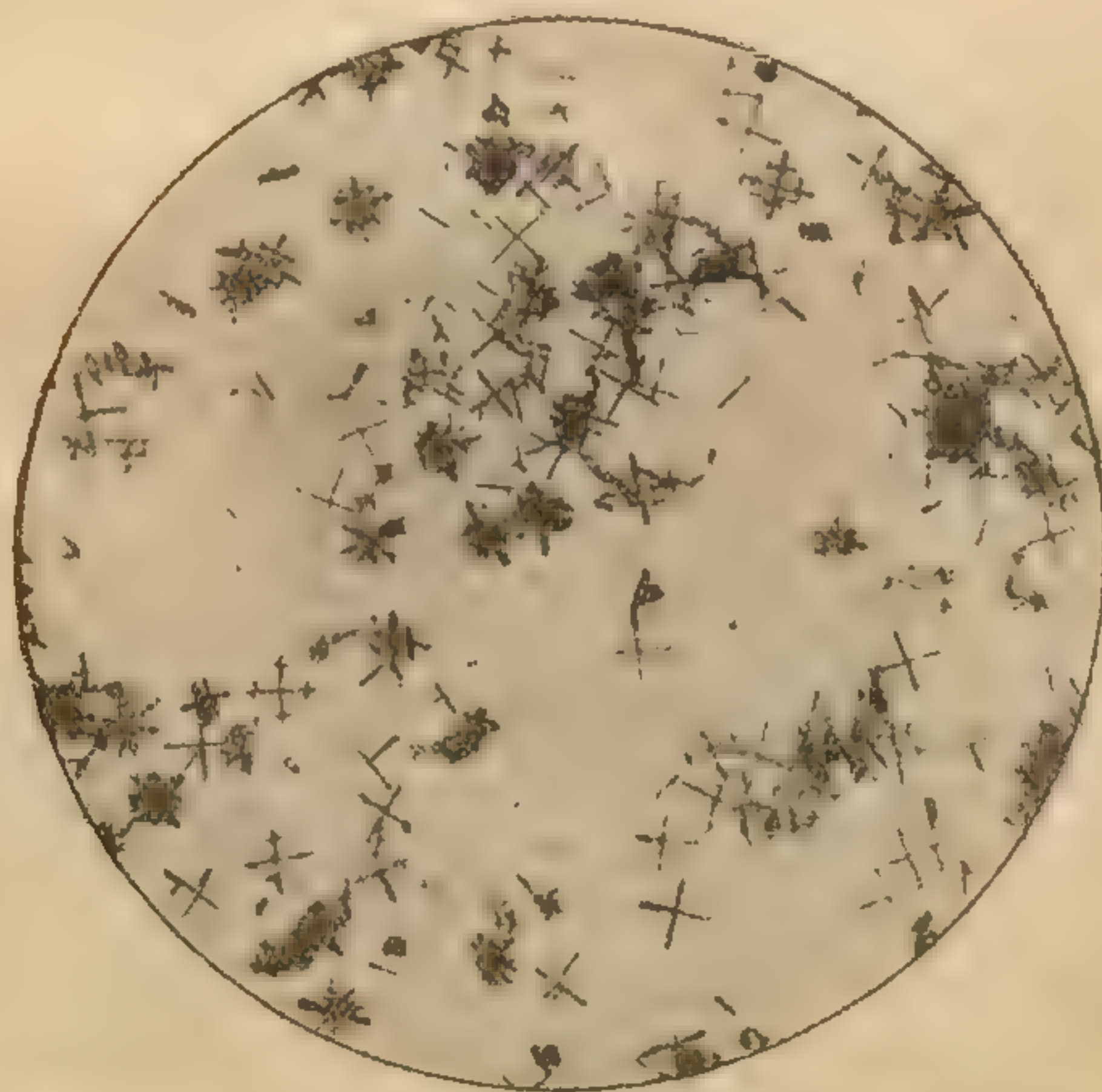
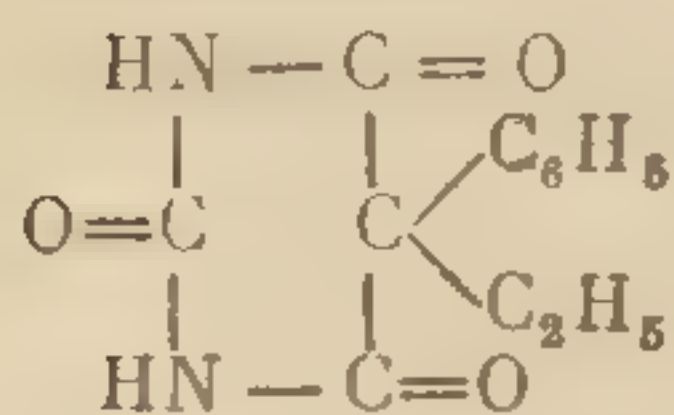


Рис. 29. Продукт взаимодействия веронала с аммиачным раствором сульфата меди.

капли
нас же
краям
сивые
здочек
с. 29).
веро-
NH.
и меди
(NH₂.
груп-

н, фе-

ЛЮМИНАЛ



Реакция. 1. Растворяют часть остатка (около 0,1 г) в концентрированной серной кислоте, примешивают 0,5—1 мл формалина (3%) и нагревают одну минуту на водяной бане — темнокрасное (при малых количествах люминала — розовое) окрашивание.

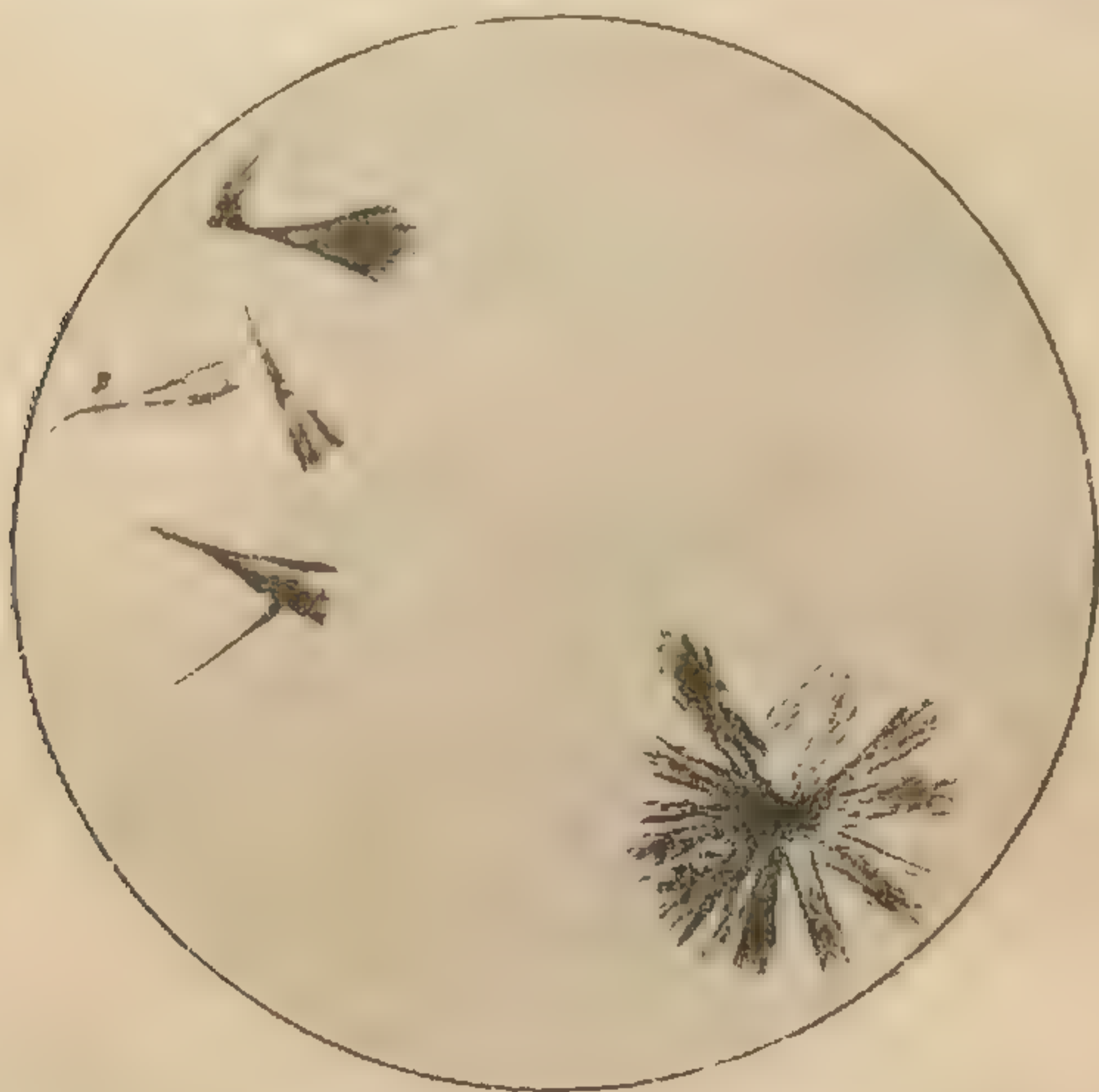


Рис. 30. Кристаллы люминала, выделенные кислотами из растворов.

2. Часть остатка нитруют, прибавляя концентрированную серную кислоту (удельный вес 1,84), содержащую нитрат аммония (10%), при 30-минутном нагревании на водяной бане. По охлаждении выливают в воду: при стоянии выпадает желтый осадок. а) Полученный осадок *восстанавливают* при помощи соляной кислоты и цинка в аминсоединение. Затем добавляют несколько капель 1% раствора нитрита натрия (диазотирование). Спустя 5—10 минут подщелачивают едким натром и добавляют щелочной раствор β-нафтола: красное окрашивание (образование азокраски). б) Часть остатка после нитрования (при следах остатка жидкость извлекают эфиром, эфир испаряют) растворяется в ацетоне и добавляется (при смешивании) несколько капель разведенного раствора щелочи (например, 5%): фиолетовое окрашивание

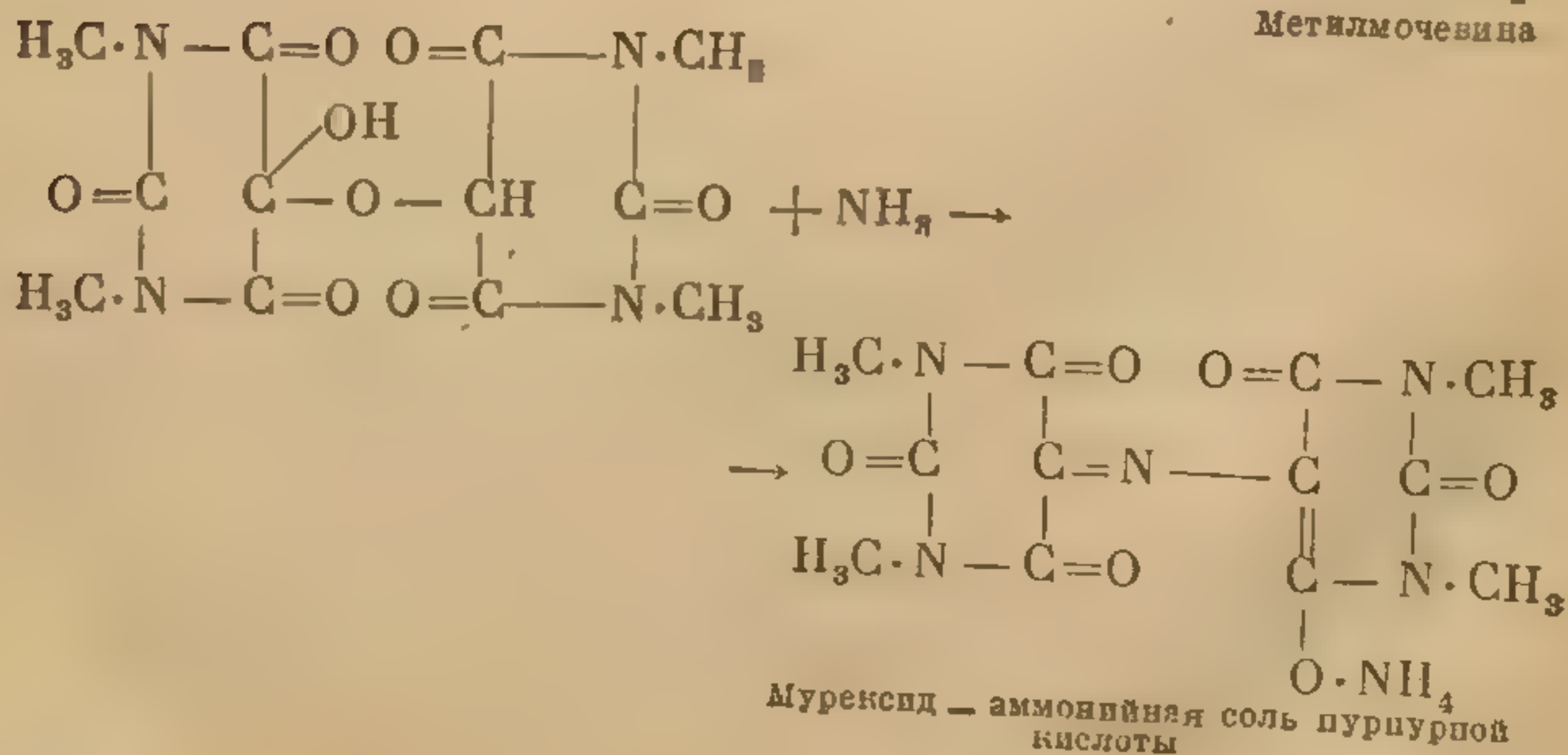
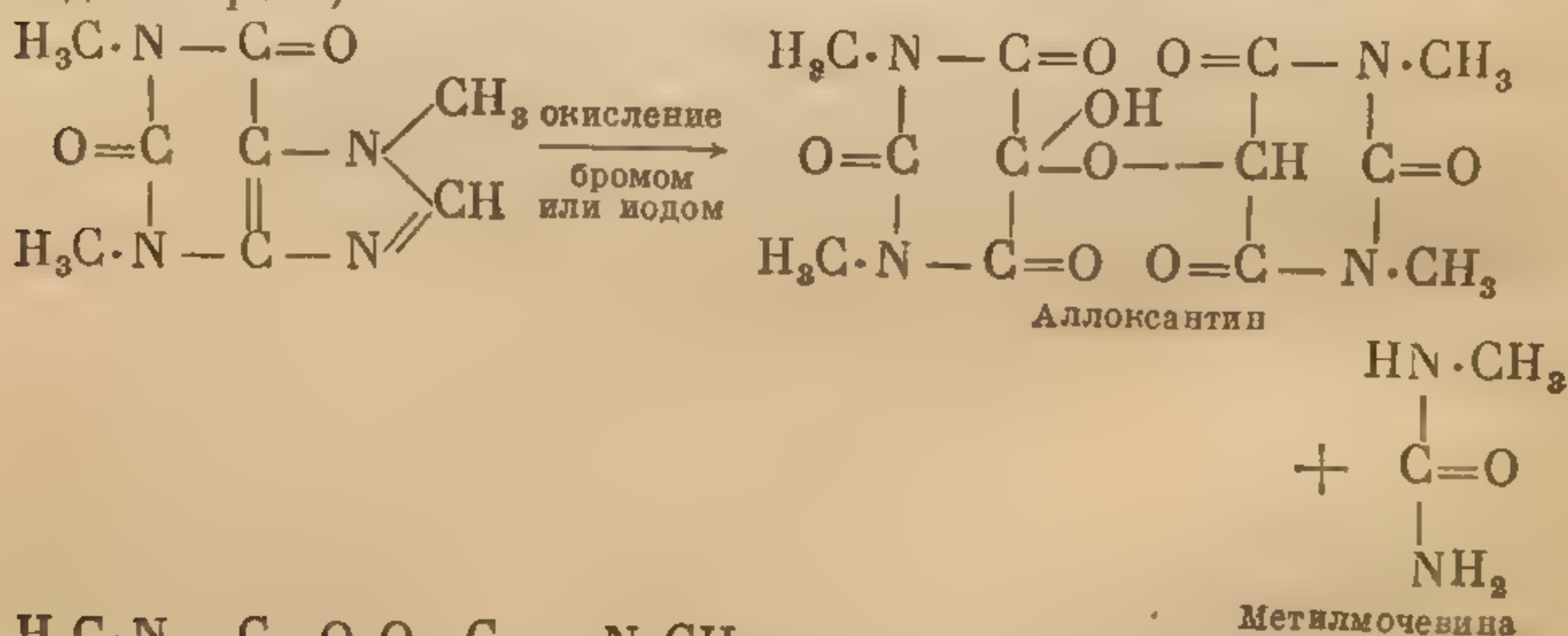
Кофеин является составной частью важных вкусовых средств, например, кофе, и часто применяемым медикаментом, а поэтому с ним сравнительно часто приходится встречаться при судебно-химических исследованиях.

Хотя обыкновенно кофеин и не является ядом, но от больших доз его могут происходить отравления, даже со смертельным исходом.

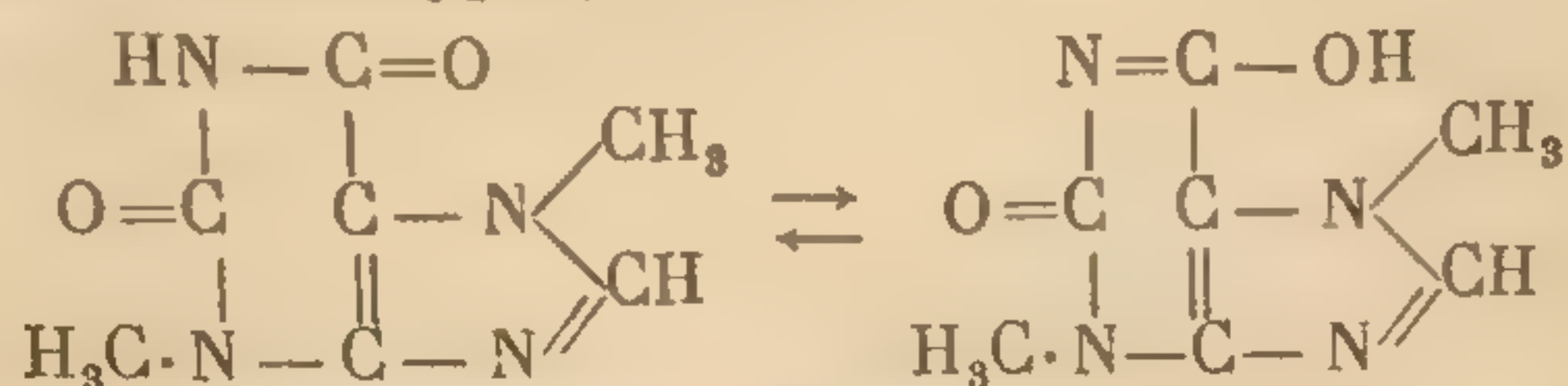
По испарении хлороформенного раствора кофеин часто остается в виде плотно приставших к стеклу характерных концентрических сростков из игл. При нагревании кофеин возгоняется.

Из общих реактивов на алкалоиды (стр. 243) кофеин осаждают: фосфорномолибденовая и фосфорновольфрамовая кислота и раствор иодида висмута в иодиде калия. Осадки растворяются в избытке реактива.

Реакции. Часть остатка (по испарении хлороформенного извлечения) обливают хлорной водой (готовится насыщением воды хлором, полученным при реакции $\text{KClO}_3 + 6\text{HCl} \rightarrow 3\text{H}_2\text{O} + \text{KCl} + 3\text{Cl}_2$). Раствор выпаривают в фарфоровой чашечке на водяной бане досуха: получается *красный* или *краснобурый* остаток, который от следов аммиака (поднесение капли водного аммиака на стеклянной палочке) принимает *пурпурнофиолетовое* окрашивание (мурексидная проба).



Мурекидную реакцию дает и теобромин (3,7-диметил-ксантин, 3,7-диметил-2,6-оксипурин)



и многие другие производные пурина.

Переход теобромина в энольную форму обуславливает растворимость его в едких щелочах (образование соли), вследствие чего хлороформ не извлекает теобромину из таких растворов и извлекает только кофеин. Кроме того, для отличия кофеина и теобромину друг от друга может служить *нерастворимость теобромину* в четыреххлористом углероде (CCl_4) при комнатной температуре.

Количество кофеина можно приблизительно определить по весу остатка после испарения хлороформенного извлечения и высушивания при 100° до постоянного веса.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ЩЕЛОЧНОГО РАСТВОРА. ОТКРЫТИЕ АЛКАЛОИДОВ

Алкалоиды являются очень важными в токсикологическом отношении веществами, и открытие их обязательно для судебного химика при так называемом «общем» судебнохимическом анализе.

Методика извлечения алкалоидов хлороформом. После очистки кислой водной жидкости хлороформом (стр. 207) к ней прибавляют водного аммиака до ясно щелочной реакции и *повторно* извлекают в делительной воронке хлороформом, осторожно (во избежание образования эмульсии) 40—50 раз перевертывая воронку и уравнивая время от времени давление внутри воронки с атмосферным давлением (путем открывания крана, когда воронка находится в перевернутом положении). Извлечение малыми порциями хлороформа производят до тех пор, пока несколько капель хлороформенного извлечения не перестанут давать осадок или муть с общими реактивами на алкалоиды (стр. 243) (практически достаточно 3—4-кратного извлечения). Затем хлороформенные вытяжки сливают вместе, промывают весьма малым количеством воды или раствора поваренной соли, профильтровывают через сухой фильтр и испаряют в фарфоровой или стеклянной чашечке при *комнатной* температуре.

Остаток, в котором могут быть алкалоиды, подвергают (если это нужно) нижеописанной очистке для удаления следов белков и продуктов их распада (пептонов, птомаинов и т. д.), так как эти вещества, подобно алкалоидам, дают нерастворимые осадки с некоторыми реактивами, осаждающими алкалоиды, а иногда могут дать *реакции окрашивания*, получающиеся при наличии того или другого алкалоида; наконец, они могут имитировать физиологическое действие алкалоидов при опытах на животных. Все эти свойства обыкновенно приписываются продуктам распада белков — *птомаинам* (птомаины или птоматины — трупные алкалоиды)¹.

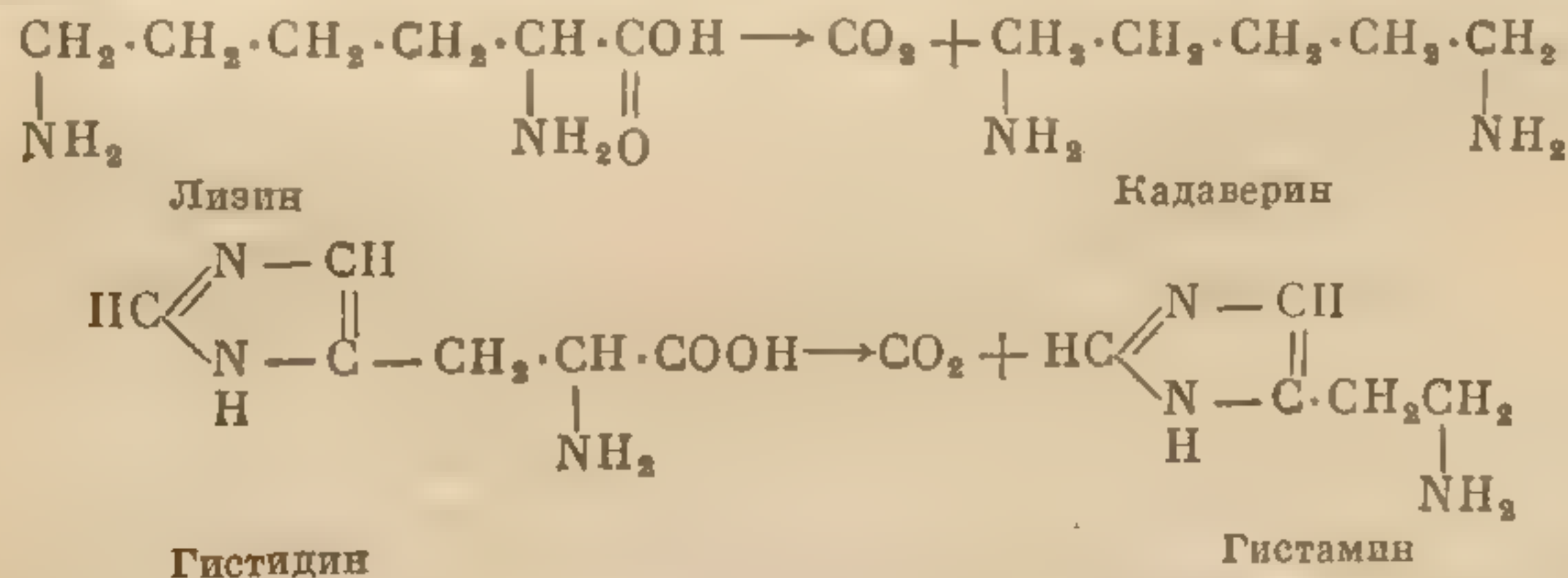
¹ Простейшими продуктами этого рода являются, например, амины и диамины, образующиеся из моно- и диаминокислот вследствие выделения CO_2 .

ПТОМАИНЫ ¹

Еще в 1866 г. Депре и Б. Джон из трупов животных и человека выделили вещества основного характера. В 1869 г. Зоненштейн и Цюльцер нашли основание, напоминающее атропин; вслед за этим последовал целый ряд открытий птомаинов. Стремления химиков были направлены к тому, чтобы найти отличия между продуктами распада белков и настоящими алкалоидами. Во всех этих работах птомаины не были получены в чистом виде, а в виде сиропообразных смесей с пептонами, а потому не мог быть определен их химический характер. Дело ограничивалось описанием *реакций окрашивания*, а в некоторых случаях — и физиологического действия ².

Только исследования Бригера ³, начавшего систематическое изучение продуктов гниения белков путем выделения их из большого количества материала и перевода в хорошо очищаемые и анализируемые соли (преимущественно хлороплатинаты и аураты), поставили вопрос о трупных алкалоидах на более научную почву. Работы Бригера, Невского и других исследователей сделали ясным, что в случаях нахождения «птомаинов» при судебно-химических исследованиях трудно говорить об индивидуальном теле ⁴, а правильнее, считаясь с фактами, говорить о нахождении белковых тел и продуктов их распада (пептонов и т. д.), не предпринимая далее, являются ли они пептонами, аминами или птомаинами.

под влиянием фермента карбоксилазы, находящейся, например, в бактериях гниения.



¹ Птомаины (или птомативы) получили свое название от греческого слова птома — падаль. (Selmi sulle ptomaine od alkaloidi cadaverici, 1878.). Эти вещества образуются в таких малых количествах, что вряд ли могут быть изолированы из тех количеств объекта, с какими имеет дело судебный химик.

² Предложенные методы отделения алкалоидов от птомаинов не достигали цели. Насколько смутны были представления в стремлении отличить алкалоиды от птомаинов, показывает предложенная Бруарделем и Бутли реакция восстановления птомаинами железосинеродистого калия $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$; в действительности восстановление вызывается и некоторыми алкалоидами (например, морфином), разными продуктами разложения и другими органическими веществами.

³ Brieger, Über Ptomaine, I—III, 1885—1886.

⁴ Мы не можем изолировать его в чистом виде из тех количеств внутренних органов трупов, которые служат объектом исследования.

Долгое время «птомаинам» приписывались пищевые отравления, но нахождение в последних ядовитых микробов, как, например, *B. botulinus*, и менее опасных *B. proteus*, *B. coli* группы паратифа, заставило видеть причину отравлений в продуктах их жизнедеятельности — токсинах и производить при пищевых отравлениях бактериологические исследования.

Продукты распада белков затрудняют открытие алкалоидов в тех *малых количествах*, в каких они фигурируют в судебнохимической работе, при исследованиях частей трупа, особенно при наличии для большинства алкалоидов лишь *реакций окрашивания* от тех или иных реактивов. Только совпадение химических реакций с *физиологическими* опытами может дать *некоторую* уверенность в наличии того или иного алкалоида¹.

В связи со сказанным в ряде случаев чрезвычайно большое значение приобретает очистка найденного вещества, при которой может быть удалена значительная часть белковых тел и продуктов их распада.

ОЧИСТКА ОСТАТКА ХЛОРОФОРМЕННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИЗ ЩЕЛОЧНОГО РАСТВОРА

Остаток по испарении хлороформа обливают небольшим количеством воды (5—10 мл)^{2,3} и *по каплям* прибавляют 0,1 н. раствора (раствор может быть и иной концентрации, но по разведению приближающейся к 0,1 н. раствору, чаще берется 1%) соляной кислоты до *слабокислой* реакции, отнюдь не допуская ее избытка, который способствовал бы растворению белковых тел, образуя кислотные альбуминаты; растирают остаток оплавленной стеклянной палочкой, раствор профильтровывают, промывая фильтр, и

¹ Понятно, что играет роль нижеописанная очистка полученного остатка. Все-таки химику часто приходится говорить в своем заключении, например, следующим образом: «... получено вещество основного характера, дающее реакции *такого-то алкалоида*. Решить же вопрос, есть ли найденное вещество действительно *такой-то алкалоид* или оно является продуктом распада белковых тел, не представляется возможным при малых количествах (следах) найденного вещества.

² Р. Д. Купцис (Труды II Всероссийского съезда судебно-медицинских экспертов, 204, М., 1926) для отделения алкалоидов от птомаинов рекомендует оставлять остатки по извлечении из щелочного раствора на воздухе для окисления, разложения птомаинов, причем в течение нескольких дней происходит осмоление, обуславливающее их нерастворимость (неполную) в воде, подкисленной серной кислотой. Такой прием кажется очень полезным (в тех случаях, в которых не может быть разложения самого алкалоида), помимо происходящего, быть может, окисления белковых тел и продуктов их распада; этот прием вызывает превращение их в нерастворимое состояние (происходит свертывание) вследствие изменения коллоидного состояния.

³ С. И. Розлин и А. Д. Старчевская для отличия алкалоидов от птомаинов рекомендуют 1—2-часовое облучение остатков по извлечении ультрафиолетовыми лучами. Криминалистика и научно-судебная экспертиза, Сборник экспертизы, Киев, 1948.

повторно извлекают хлороформом. При этом алкалоиды в виде солей переходят в водный раствор, а в хлороформе остаются примеси.

Водную жидкость подщелачивают аммиаком и снова повторно извлекают хлороформом. Хлороформенные вытяжки из щелочного раствора сливают вместе, промывают небольшим количеством воды, фильтруют через сухой фильтр и испаряют.

Остаток опять растворяют в подкисленной воде и повторяют вышеописанные операции очистки.

Очистка переводением в кислый раствор производится до тех пор, пока остаток по испарении хлороформенного извлечения из щелочного раствора будет *полна* растворяться в подкисленной воде, не оставляя какой-либо мути — следов нерастворимого вещества.

Далее очищенный остаток растворяют в хлороформе, распределяют в несколько маленьких фарфоровых чашечек, испаряют и с остатками производят дальнейшие реакции на алкалоиды.

Коэффициент распределения

При извлечении алкалоидов и прочих веществ из водного раствора в неводный растворитель необходимо принимать во внимание коэффициент распределения и некоторые выводы из него.

Коэффициентом распределения называется такое отношение концентраций, при котором определенное вещество распределяется между двумя соприкасающимися несмешивающимися растворителями. Для определенного вещества и определенных растворителей это отношение — величина постоянная при постоянной температуре и условии, что распределяемое вещество имеет одинаковый молекулярный вес в обоих растворителях.

Если коэффициент распределения K для какого-либо вещества между водой и неводным растворителем известен, а также известны объемы этих двух веществ, то можно вычислить, какая часть первоначально взятой концентрации останется в водном растворе после первого, второго, третьего и т. д. извлечения.

Примем, например, что вещество x распределяется между водой и хлороформом. Тогда:

Растворители	Объем растворителя	Раствор вещества	Концентрация вещества	Коэффициент распределения
CHCl_3	v_1	x	$\frac{x}{v_1}$	K
H_2O	v_2	$1-x$	$\frac{1-x}{v_2}$	

$$K = \frac{x}{v} : \frac{1-x}{v_2}$$

$$K = \frac{xv_2}{v(1-x)} = \frac{xv_2}{v_1 - xv_1}$$

Отсюда:

$$x = \frac{kv_1}{kv_1 + v_2}.$$

Так как при повторном извлечении коэффициент распределения остается постоянным, то количество вещества, остающегося в водном растворе после извлечения при тех же объемах

$$v_1 \text{ и } v_2 = x_2 = \frac{kv_1}{kv_1 + v_2} \cdot x_1 \quad \text{или} \quad x_2 = \left(\frac{kv_1}{kv_1 + v_2} \right)^2,$$

а после n извлечения

$$x_n = \left[\frac{kv_1}{kv_1 + v_2} \right]^n.$$

Например: $v_1 = 20$ мл; $v_2 = 20$ мл; $k = 1,5$.

Тогда: $x_1 = \frac{1,5 \cdot 20}{(1,5 \cdot 20) + 20} = \frac{3}{5}.$

После второго извлечения в водном растворе остается $\frac{3}{5}$ от x_1 или $\left(\frac{3}{5}\right)^2$, а после n извлечения $\left(\frac{3}{5}\right)^n$.

Отсюда вытекает следующий практический вывод: при извлечении рациональнее применять повторное многократное извлечение малыми количествами растворителя, нежели извлечь один раз большим количеством его.

Пример. Пусть $K = 0,1$; $v_1 = 20$ мл; $v_2 = 10$ мл. Извлечение повторено 4 раза. Тогда:

$$x_1 = \frac{20 \cdot 0,1}{10 + (20 \cdot 0,1)} = \frac{1}{6}, \quad x_4 = \left(\frac{1}{6} \right)^4 = \frac{1}{256},$$

т. е. после четырех извлечений останется неизвлеченной $\frac{1}{256}$ часть вещества.

Если же извлечь один раз 40 мл раствора, то неизвлеченной останется

$$\frac{20 \cdot 0,1}{40 + (20 \cdot 0,1)} = \frac{1}{21},$$

т. е. много больше.

РЕАКЦИИ ОТКРЫТИЯ АЛКАЛОИДОВ

РЕАКЦИИ ОСАЖДЕНИЯ АЛКАЛОИДОВ

(Общие реакции)

Алкалоиды как основания дают простые и комплексные соли с кислотами, солями тяжелых металлов, комплексными иодидами и другими веществами. Многие из этих солей трудно растворимы в воде (общие алкалоидные реакции), но такие же трудно растворимые соединения с теми же реактивами дают белки и продукты их распада (пептоны и пр.) вследствие наличия во всех них гетероциклов, содержащих азот.

Следовательно, реакции *осаждения* алкалоидов (переведения их в нерастворимые соли) имеют значение только в случае отрицательного результата, т. е. могут доказывать только *отсутствие* алкалоидов.

При исследовании внутренних органов трупов, вследствие перехода если не белков, то продуктов их распада (например, пептонов) в хлороформенную вытяжку из щелочного раствора, общие реактивы, осаждающие алкалоиды, большей частью дают осадки и в отсутствии алкалоидов. Это всегда приходится иметь в виду при исследовании. *Отсутствие осаждения* даст возможность сделать вывод *об отсутствии алкалоидов*. *Наличие осадков* заставляет идти далее в выяснении вопроса.

Ввиду того что чувствительность различных алкалоидов к различным общим реактивам на алкалоиды неодинакова, нельзя ограничиться при исследованиях одним реактивом, необходимо испытать остатки по меньшей мере тремя реактивами.

Из большого числа реактивов, осаждающих алкалоиды, мы рассмотрим лишь наиболее характерные.

ОБЩИЕ РЕАКТИВЫ, ОСАЖДАЮЩИЕ АЛКАЛОИДЫ

По возможности небольшую часть остатка по испарении хлороформенного извлечения растворяют в нескольких каплях 0,1 н. раствора соляной кислоты. Капли полученного раствора распределяют на 3—4 часовых стекла и испаряют. Остатки на каждом стекле растворяют в каплях воды. Затем при помощи стеклянной палочки или капилляра к каждой капле раствора прибавляют по капле реактива, наблюдая сначала в месте соприкосновения 2 капель образование мути, осадка, а затем и последующее выделение осадка (наблюдение производят, подложив под стекло черную бумагу).

1. *Танин*. Раствор 1:10 или 1:100. Галловая кислота мешает осаждению, поэтому применяется свежеприготовленный раствор (в старых растворах, вследствие гидролиза, может из танина образоваться галловая кислота. Для отделения ее водный раствор извлекают эфиром). Танин образует с солями алкалоидов белые или желтоватые осадки, разлагаемые щелочами с образованием оснований алкалоидов.

2. *Пикриновая кислота*. Насыщенный раствор (приблизительно 1%). Дает осадки (пикраты) почти со всеми алкалоидами, кроме аконитина, кофеина, теобромина, конина и морфина.

3. *Раствор иода в присутствии иодида калия*. Растворяют 1 г иода и 2 г иодида калия в 50 мл воды или 1,27 г иода, 2 г иодида калия в 100 мл воды.

4. *Фосфорномолибденовая кислота* — $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Раствор фосфорнокислого натрия (Na_2HPO_4) осаждают раствором молибдата аммония в азотной кислоте. Осадок растворяют в возможно малом количестве раствора соды. Раствор выпаривают досуха, остаток прокалывают до полного удаления аммиака, затем растворяют в десятикратном количестве воды и прибавляют азотной кислоты до тех пор, пока образующийся вначале осадок снова не растворится. Фосфорномолибденовая кислота является одним из наиболее чувствительных реактивов на алкалоиды. Она образует с ними

аморфные бурые осадки, из которых едкие и углекислые щелочи освобождают основания алкалоидов.

5. *Фосфорновольфрамовая кислота* — $H_3PO_4 \cdot 12WO_3 \cdot 2H_2O$. 10 г вольфрамата натрия и 7 г двуметального фосфата натрия (Na_2HPO_4) растворяют в 50 мл воды и подкисляют азотной кислотой. Реактив образует с алкалоидами белые аморфные осадки. Многие алкалоиды очень чувствительны к этому реактиву.

6. *Раствор иодида висмута в присутствии иодида калия* (реактив Драгендорфа) — $BiI_3 + KI$ ($K BiI_4$). 8 г основного нитрата висмута растворяют в 20 г азотной кислоты (удельный вес 1,18) и вливают в концентрированный раствор из 27,2 г иодида калия. Через несколько дней отфильтровывают от выделившейся селитры и фильтрат разбавляют водой до 100 мл. Раствор иодида висмута в иодиде калия дает с растворами алкалоидов аморфные, а для некоторых из них (никотин, анабазин) кристаллические осадки оранжево- или кирпично-красного цвета.

7. *Раствор иодида кадмия в присутствии иодида калия* — $CdI_2 + KI$ (K_2CdI_4). 5 г иодида кадмия растворяют в горячем растворе 10 г иодида калия и в 30 мл воды; затем смешивают с равным объемом насыщенного раствора иодида калия. Реактив дает с алкалоидами белые или желтоватые осадки, часто растворимые в избытке реактива; некоторые алкалоиды (атропин) осаждаются лишь из сравнительно концентрированных растворов; кофеин вовсе не осаждается.

8. *Раствор иодида ртути в присутствии иодида калия* — $HgI_2 + KI$ или (K_2HgI_4). 1,35 г сулемы ($HgCl_2$) обрабатывают концентрированным раствором из 5 г иодида калия и разбавляют водой до 100 мл. В слабокислых или нейтральных растворах алкалоидов реактив образует белые или желтоватые осадки.

9. *Платинохлористоводородная кислота* — H_2PtCl_6 . Раствор 1:20. Со многими алкалоидами дает аморфные, с некоторыми из них характерные кристаллические осадки (героин).

В литературе имеются указания более чем на 100 общих реактивов на алкалоиды. Мы привели наиболее часто употребляемые из них. При судебнохимическом исследовании вполне достаточно ограничиться тремя реактивами, например, раствором *иода* в присутствии иодида калия, раствором *иодида висмута* в присутствии иодида калия, *фосфорномолибденовой кислотой*.

Одним из названных реактивов удовлетвориться нельзя, так как различные алкалоиды различно относятся к «алкалоидным» реактивам. Необходимо также иметь в виду, что осадки некоторых алкалоидов растворимы в избытке реактивов.

В общем по чувствительности к алкалоидам на первом месте стоит фосфорномолибденовая кислота, затем идет раствор иодида висмута в иодиде калия и, наконец, танин, который иногда, например, с морфином, дает лишь слабую муть.

РЕАКЦИИ ОКРАШИВАНИЯ

Возможно малую часть остатка по испарении хлороформенного извлечения из щелочного раствора растворяют в нескольких каплях хлороформа, раствор распределяют в несколько маленьких фарфоровых чашечек (можно пользоваться крышечками от фарфоровых тиглей или специальными фарфоровыми пластинками). Хлороформ затем испаряют и с остатком проделывают реакции окрасивания с нижеперечисленными реактивами.

При этом необходимо иметь в виду, что некоторые алкалоиды (например, кокаин) не дают характерных реакций окрашивания или дают их со специальными для данного алкалоида реактивами (например, стрихнин). Затем, несмотря на очистку, всегда в хлороформ переходит некоторое количество посторонних веществ (пептонов и пр.), дающих окрашивания большей частью буроватые, что может иногда маскировать цветные реакции или изменять их оттенок.

Реактивы. 1. Чистая концентрированная H_2SO_4 .

2. Концентрированная серная кислота, содержащая азотную кислоту — реактив Эрсмана.

К 20 мл концентрированной серной кислоты прибавляют 10 капель раствора 30% азотной кислоты в 100 мл воды (азотная кислота удельного веса 1,185 содержит приблизительно 30% HNO_3).

3. Концентрированная серная кислота, содержащая молибденовую кислоту — реактив Фреде.

Представляет свежеприготовленный насыщенный раствор растертого молибдата натрия или аммония в концентрированной серной кислоте. При хранении раствор принимает синюю окраску вследствие восстановления молибденовой кислоты, что делает его негодным к употреблению. Следовательно, появление синей окраски (и зеленой) не характерно для алкалоидов.

4. Концентрированная серная кислота, содержащая ванадиевую кислоту — реактив Манделлина.

Свежеприготовленный раствор 0,01 г ванадата аммония в 2 мл концентрированной серной кислоты.

5. Концентрированная серная кислота, содержащая формальдегид — реактив Марки.

К 1 мл концентрированной серной кислоты прибавляют каплю формалина (раствора формальдегида) и охлаждают.

В приведенной ниже табл. 2 (стр. 246—247) указаны результаты реакций окрашивания некоторых из важнейших алкалоидов.

МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ОТКРЫТИЯ АЛКАЛОИДОВ

Для микрокристаллических реакций открытия алкалоидов часто служат вышеописанные общие реакции на алкалоиды, проводимые в особых условиях. Микрокристаллические реакции представляют собой весьма ценное пособие при открытии алкалоидов, но требуют величайшей осторожности во избежание смешения алкалоидов по сходной внешней форме кристаллов их солей¹. По отно-

¹ Оптическая микрохимия только начинает развиваться.

Схема микроскопического определения некоторых токсикологически важных алкалоидов W. F. Whitmore и Wood, Mikrochemie, 28, 1, 1939; Chem. Abstr., 34, 2785, 1940.

Таблица 2

Реактив Алкалоид	Концентрированная H_2SO_4 <i>кислота</i>	Концентрированная H_2SO_4 , содержащая HNO_3 <i>Эрдуман</i>
Вератрин	Желтое окрашивание → оранжевое → фиолетово-красное (при стоянии)	Желтое → оранжевое → фиолетово-красное
Бруцин	—	Кровавокрасное → желтое
Стрихнин	—	Желтоватое
Морфин	—	Красное
Апоморфин	—	Кровавокрасное
Героин	—	Слабожелтое → зеленое → синее
Дионин	—	Оранжевое
Кодеин	При нагревании красно-фиолетовое окрашивание	Бурокрасное → желтое
Папаверин	При долгом нагревании сине-фиолетовое	Темнокрасное
Наркотин	Зелено-желтое → желто-красное → вишнево-красное через несколько дней	Красное → фиолетово-красное

Примечания:

1. Смена цветов быстрее, чем при одной серной кислоте.
2. В рамку взяты результаты тех реакций, которые являются харак-

Концентрированная H_2SO_4 , содержащая молибденовую кислоту <i>Фреде</i>	Концентрированная H_2SO_4 , содержащая ванадиевую кислоту <i>Мондешин</i>	Концентрированная H_2SO_4 , содержащая HCl <i>Мерт</i>
Желтое → фиолетово-красное	Желтое → фиолетово-красное	—
Красное → желтое	—	—
—	Сине-фиолетовое	—
Фиолетовое окрашивание	Красное → сине-фиолетовое	Фиолетовое окрашивание
Грязнозеленое, синеватое	—	Фиолетовое → черно-зеленое
Пурпурное	—	Красное → фиолетовое
Зеленое → синее	—	Зеленое → синее → сине-фиолетовое
Светлозеленое → синеватое	—	Фиолетовое окрашивание
Зеленое → синее (при нагревании)	—	Розовое → фиолетово-красное
Сине-зеленое → вишнево-красное → красное (при нагревании)	—	Фиолетовое → зеленое → желтое

терными для того или иного алкалоида.

Реактив Алкалоид	Концентрированная H_2SO_4 <i>кислота</i>	Концентрированная H_2SO_4 , содержащая HNO_3 <i>Эрдумова</i>
Вератрин	Желтое окрашивание → оранжевое → фиолетово- красное (при стоянии)	Желтое → оранжевое → фиолетово-красное
Бруцин	—	Кровавокрасное → желтое
Стрихнин	—	Желтоватое
Морфин	—	Красное
Апоморфин	—	Кровавокрасное
Героин	—	Слабожелтое → 1. зеленое → синее
Дионин	—	Оранжевое
Кодеин	При нагревании красно-фиолетовое окрашивание	Бурокрасное → желтое
Папаверин	При долгом нагревании сине-фиолетовое	Темнокрасное
Наркотин	Зелено-желтое → желто- красное → вишнево- красное через несколь- ко дней	Красное → фиолетово- красное

Примечания:

1. Смена цветов быстрее, чем при одной серной кислоте.
2. В рамку взяты результаты тех реакций, которые являются харак

Конце H_2SO_4 , молибде <i>ф</i>
Желтое к
Красн
Фи окра
Грязн син
Пу
Зелен
Светл си
Зелен (при
Сине-зе невокра (при

Таблица 2

Концентрированная H_2SO_4 , содержащая молибденовую кислоту <i>Фреде</i>	Концентрированная H_2SO_4 , содержащая ванадиевую кислоту <i>Манделин</i>	Концентрированная H_2SO_4 , содержащая HCl <i>Мерт</i>
Желтое → фиолетово-красное	Желтое → фиолетово-красное	—
Красное → желтое	—	—
—	Сине-фиолетовое	—
Фиолетовое окрашивание	Красное → сине-фиолетовое	Фиолетовое окрашивание
Грязнозеленое, синеватое	—	Фиолетовое → черно-зеленое
Пурпурное	—	Красное → фиолетовое
Зеленое → синее	—	Зеленое → синее → сине-фиолетовое
Светлозеленое → синеватое	—	Фиолетовое окрашивание
Зеленое → синее (при нагревании)	—	Розовое → фиолетово-красное
Сине-зеленое → вишневокрасное → красное (при нагревании)	—	Фиолетовое → зеленое → желтое

терными для того или иного алкалоида.

шению к каждому алкалоиду приходится решать вопрос, нет ли другого алкалоида, дающего при данных условиях похожие по внешней форме кристаллы или их сростки. Микрокристаллическое открытие алкалоидов составляет целое направление в судебной химии алкалоидов, еще только начинающее развиваться¹.

ФАРМАКОЛОГИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

В дальнейшем, при описании реакций на отдельные алкалоиды, будут изложены лишь наиболее простые физиологические опыты, не требующие оперативной подготовки. Более сложные опыты должны производиться уже опытными *фармакологами* во избежание возможных ошибок в заключениях. Эти ошибки вполне возможны еще и потому, что обычно изолируются лишь малые количества веществ.

Химик может выступить в роли фармаколога-биолога лишь при наличии у него специальной хорошей теоретической и *главное практической подготовки*.

При фармакологических исследованиях, понятно, играют большую роль продукты распада белков (и в числе их птомаины), могущие иногда имитировать действие алкалоидов.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Для суждения о *наибольшем* количестве алкалоида, которое может содержаться в исследуемом объекте, изолирование производят из определенного количества объекта (это требование должно всегда выполняться и при качественном испытании) до полного извлечения. Хлороформенную вытяжку из щелочного раствора после вышеописанной очистки испаряют во взвешенной стеклянной чашечке, высушивают в *вакуум-эксикаторе* до постоянного веса и взвешивают. При наличии летучих алкалоидов их переводят в солянокислые соли, выпаривают раствор в вакууме и сушат в эксикаторе над едкой известью.

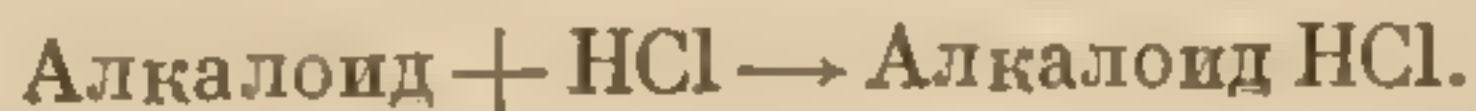
Вследствие присутствия примесей основного характера (продуктов распада белков) и *объемное* определение алкалоидов (при изолировании из внутренних органов трупов) не может претендовать на значительную точность.

¹ Судебнохимическим отделением Государственного научно-исследовательского института судебной медицины в Москве выпущен ряд работ по микрохимии алкалоидов: М. Д. Ш в а й к о в а, Микрохимические реакции кокаина при судебнохимических исследованиях, Судебная медицина и пограничные области, 1934, Фармация, № 5, 1938; Микрохимическое открытие эггонины переводением его в метиловый эфир, Фармация, № 1, 1939; Фармация, № 3, 1938; Микрохимическое открытие никотина, Бюллетень по вопросам судебной медицины, № 1, июль 1939 г.; Открытие аконитина. Аконит и аконитин в судебнохимическом отношении.

Для объемного определения, где это возможно, *остаток* от извлечения растворяют в определенном объеме 0,01 н. соляной или серной кислоты и избыток кислоты титруют 0,01 н. раствором едкого натра при индикаторе *подэозине* в эфирном растворе (1 часть на 500 частей эфира) или применяя метиловый красный в алко-гольном растворе (при 0,02 н. NaOH).

Воспроизведение. В склянку на 250 мл с притертой пробкой из хорошего бесцветного стекла наливают 50 мл дистиллированной воды, приливают слой эфира¹ в 1—1,5 см высотой, затем прибав-ляют 5 капель эфирного раствора подэозина и взбалтывают. Если по отделении эфира водный слой окрасится в *розовый* цвет, то это указывает на щелочную реакцию жидкости (на извлечение щелочи из стекла). В этом случае прибавляют по 0,01 мл 0,01 н. раствора кислоты, взбалтывая до исчезновения окраски водной жидкости. Когда после стояния и продолжительного взбалтывания розового окрашивания снова не появляется, склянка готова для приме-нения при титровании (в противном случае при появлении снова розового окрашивания склянка не годится). Для проверки при-бавляют 0,1 мл 0,01 н. раствора едкого натра, и появившееся ро-зовое окрашивание уничтожают прибавлением 0,1 мл 0,01 н. рас-твора кислоты. Не удаляя содержимого склянки, прибавляют рас-твор алкалоида в определенном количестве, например, в 10 мл 0,01 н. раствора кислоты, и титруют, взбалтывая, 0,01 н. раство-ром едкого натра до розового окрашивания водной жидкости.

Для расчета количества алкалоида служит уравнение:



Метод титрования не применим (вследствие гидролиза) к ал-калоидам со слабыми основными свойствами (например, кофеин), но пригоден при наличии всех нижеописанных алкалоидов.

Возможно *нефелометрическое* определение алкалоидов путем прибавления к раствору остатка алкалоида определенного коли-чества общих реактивов, осаждающих алкалоиды (пикриновой кислоты, фосфоровольфрамовой, кремневольфрамовой и др.). К тому же объему стандартных растворов навесок алкалоида при-бавляются *одновременно* те же количества реактивов и производят-ся сравнение получающейся мутн. Растворы определяемых алка-лоидов должны быть свободны от посторонних веществ, поэтому нефелометрическое определение не всегда применимо^{2,3}.

¹ Эфир может иметь кислую реакцию и при стоянии окисляется, поэтому его хорошо промывают водой, сушат хлоридом кальция, затем — металли-ческим натрием и перегоняют.

² Трифонова, Заводская лаборатория, 8, 731, 1939. Определение нико-тина при помощи силиковольфрамовой кислоты.

³ А. А. Васильева, Труды Государственного научно-исследовательского института судебной медицины, стр. 232, 1949.

ОТКРЫТИЕ ОТДЕЛЬНЫХ АЛКАЛОИДОВ

В тех случаях, когда *общие реакции осаждения алкалоидов* (стр. 243) дают положительные результаты (что может обуславливаться наличием алкалоидов или белков и продуктов их распада), для первой ориентировки предельвают *реакции окрашивания* (стр. 244).

В случае, когда последние дают какие-либо указания, ими руководствуются в дальнейшем.

Вследствие отсутствия *характерных* общих реакций для некоторых алкалоидов, а главное вследствие возможности затемнения реакций окрашивания посторонними веществами, переходят к испытаниям на отдельные алкалоиды.

Ниже мы рассмотрим только алкалоиды, дающие характерные реакции, на основании которых можно сделать наиболее определенные заключения.

Разделение на группы токсикологически наиболее важных (для настоящего времени) алкалоидов по реакциям с концентрированной серной кислотой и добавками к ней

Первая группа. Концентрированная серная кислота

1. Вератрин — желтое окрашивание, переходящее в оранжевое, красное и вишневокрасное (приблизительно через полчаса) (стр. 251).

2. Наркотин — зеленовато-желтое окрашивание, переходящее в желто-красное, затем через несколько дней в вишневокрасное (стр. 252).

При загрязнении остатка продуктами распада белков всегда получается буроватое окрашивание.

Вторая группа. Концентрированная серная кислота с добавлением формальдегида (реакция Марки)

Алкалоиды группы морфина, дающие фиолетовое окрашивание.

1. Морфин (стр. 253). 2. Кодеин (стр. 255). 3. Героин (стр. 257).

Третья группа. Концентрированная серная кислота в присутствии бихромата калия

Стрихнин — синие струйки, переходящие в фиолетовые, красные и исчезающие (стр. 259).

Четвертая группа. Концентрированная серная кислота в присутствии азотной (реактив Эрדмана)

Бруцин — кровавокрасное окрашивание, переходящее в желтое (стр. 262).

Пятая группа. Алкалоиды и синтетические вещества основного характера, не дающие окрашивания с серной кислотой и при добавках к ней.

1. Атропин. 2. Кокаин. 3. Аконитин. 4. Никотин. 5. Анабазин. 6. Хинин. 7. Синтетические вещества основного характера.

Из п
лам су
тельств
Сборник
диль ис
акта исс
б р у ц
и синт
произво
дела и

Смес
фармац
Реак
вератри
красны
2. К
деновой
3. П
ванной
(характ
4. С
кислота
едкого
(реакци
Отра

¹ На
исследов
выпил ж

Из перечисленных алкалоидов, согласно действующим правилам судебнохимического исследования вещественных доказательств (см. В. И. Прозоровский и Э. Я. Ошерович, Сборник официальных материалов), обязательно нужно производить исследование, результаты которого приводить в заключении акта исследования на: вератрин, морфин, стрихнин, бруцин, атропин, кокаин. На остальные алкалоиды и синтетические вещества основного характера исследования производятся при соответствующих указаниях, обстоятельствах дела и пр.

ПЕРВАЯ ГРУППА

АЛКАЛОИДЫ СЕМЯН САБАДИЛЛЫ (Sabadilla officinarum)

ВЕРАТРИН

Смесь алкалоидов, получаемая из семян сабадиллы, носит фармацевтическое название *вератрина*.

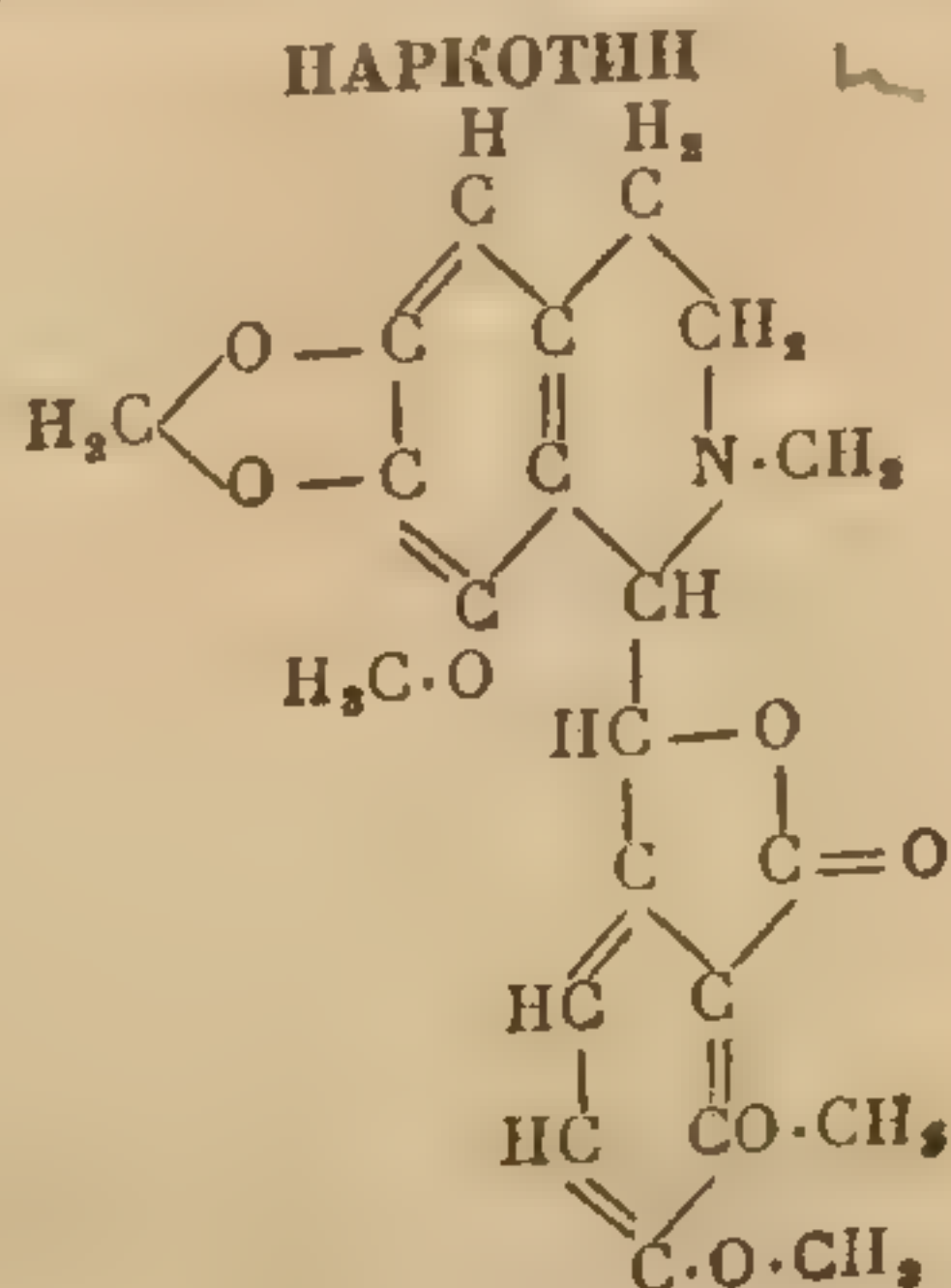
Реакции. 1. Концентрированная серная кислота окрашивает вератрин сначала в *желтый* цвет, переходящий в *оранжевый*, *красный* и приблизительно через полчаса — в *вишневокрасный*.

2. Концентрированная серная кислота с азотной или с молибденовой дают окрашивания, как серная кислота.

3. При нагревании на водяной бане вератрина с концентрированной соляной кислотой получается *вишневокрасное* окрашивание (характерное и постоянное).

4. Остаток вератрина по выпаривании с дымящей азотной кислотой при осторожном смачивании 1% спиртовым раствором едкого кали дает *фиолетовое* и *оранжево-красное* окрашивание (реакция Зитали; ср. атропин и стрихнин).

Отравления вератрином наблюдались редко¹.



¹ Например, за двадцать лет (с 1901 по 1921 г.) в Москве поступило на исследование лишь одно дело об отравлении вератрином (психически больной выпил жидкую мазь, содержащую вератрин).

Входит в состав алкалоидов опия в количестве 0,75—9%. Обладает более слабым, чем морфин, действием на организм. В настоящее время имеет малое значение. Судебнохимическое значение наркотин имеет как алкалоид, сопровождающий морфин в опии.

Реакции. 1. Концентрированная серная кислота растворяет наркотин с *зеленовато-желтым* окрашиванием, скоро переходящим в *желтокрасное*, а затем, через несколько дней, — в *вишневокрасное*.

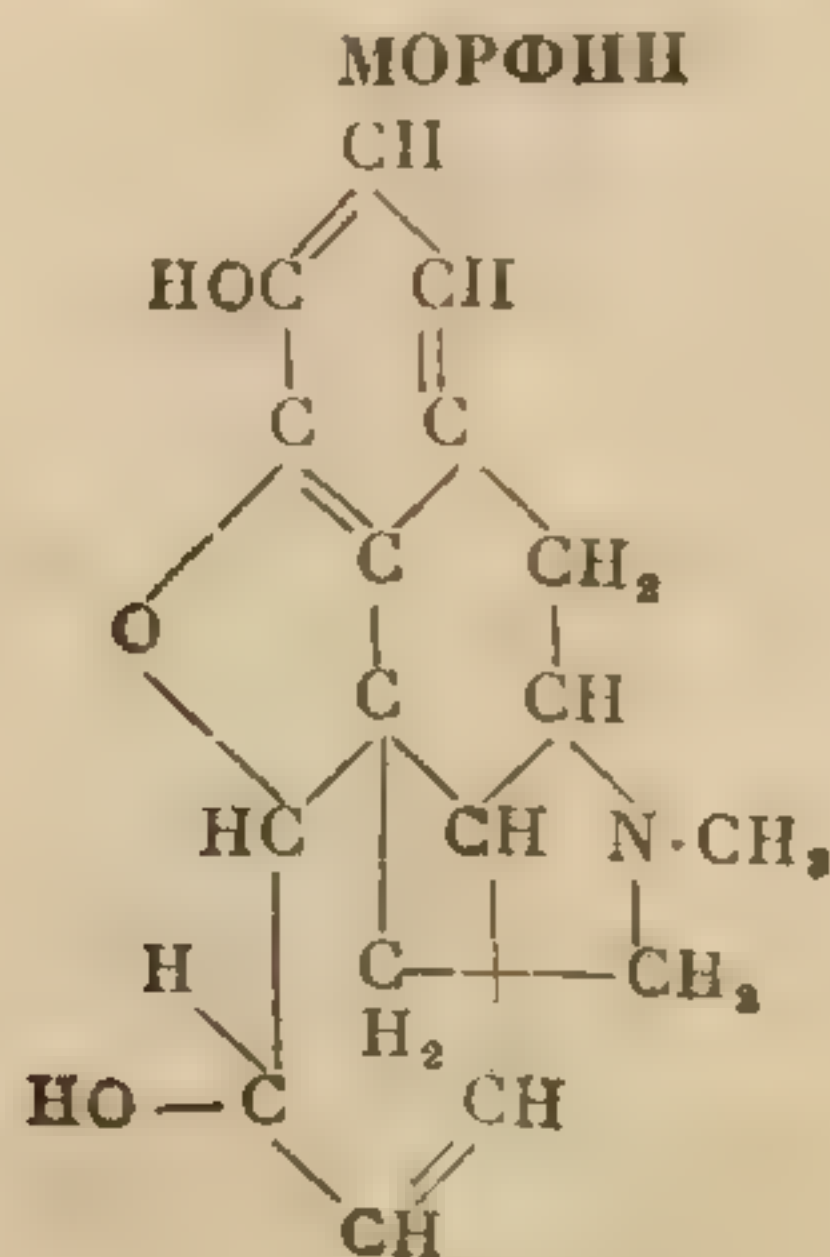
2. Концентрированная серная кислота, содержащая молибденовую, хотя и дает вначале не характерное *синевато-зеленое* окрашивание, но при избытке молибдата аммония (натрия) окрашивание переходит, особенно после умеренного нагревания, в *вишневокрасное*.

3. Концентрированная серная кислота, содержащая формальдегид, дает *фиолетовое* окрашивание, быстро переходящее в *зеленое и желтое*.

Мы видим, что первая реакция наиболее характерна для наркотина, но и она при наличии *посторонних* веществ не является достаточно *доказательной*.

Для нахождения наркотина имеет значение отделение морфина при помощи растворения его в избытке едкого натра. Отделение основано на фенольном характере морфина, дающего с едким натром фенолят (морфолят), нерастворимый в хлороформе. Для этого остаток по испарении извлечения из щелочного раствора растворяют при помощи подкисленной воды, раствор подщелачивают *избытком* едкого натра и повторно извлекают хлороформом. Хлороформенную вытяжку промывают малым количеством воды, подщелоченной едким натром, фильтруют через сухой фильтр, фильтрат испаряют и с полученным остатком проделявают реакции на наркотин.

ВТОРАЯ ГРУППА АЛКАЛОИДЫ ОПИЯ



Реакции. 1. Формальдегид в концентрированной H_2SO_4 (реактив Марки) дает с морфином характерное *фиолетовое* окрашивание¹. Такое же окрашивание дают кодеин и некоторые другие производные морфина.

2. Остаток морфина растворяют в капле концентрированной серной кислоты и прибавляют крупинку молибдата натрия или аммония, получается *фиолетовое* окрашивание, переходящее в *бледнорозовое*.

Такое же окрашивание дает и раствор ванадата натрия в концентрированной серной кислоте (реактив Манделина).

3. Нейтральный раствор морфина принимает от *разведенного* свежеприготовленного² раствора хлорного железа ($FeCl_3$) *синее* окрашивание (реакции фенольного гидроксила).

Морфин не извлекается из растворов, подщелоченных едкими щелочами, — $NaOH$ и KOH , так как образует с ними морфолят (фенолят).

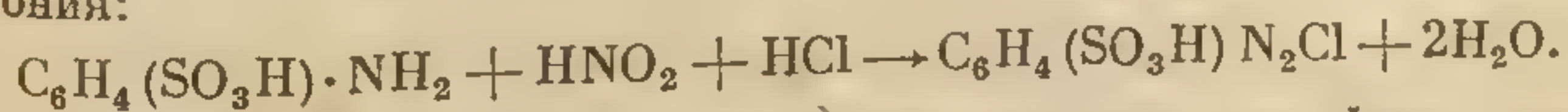
Фармакологическое испытание на морфин выходит из круга работы химика и должно производиться специалистом-фармакологом.

Кодеин и другие производные морфина, у которых водород фенольного гидроксила замещен, не дают реакции с хлорным железом.

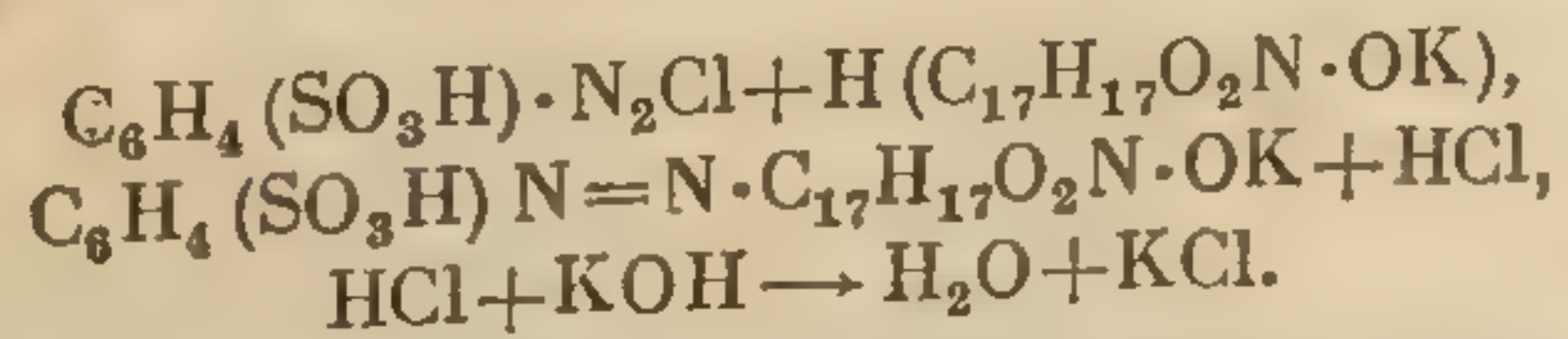
Раствор иода в иодиде калия дает с солянокислыми растворами морфина характерный кристаллический осадок — сrostки из прямоугольных пластинок насыщенного красно-оранжевого цвета. Предел чувствительности реакции 0,03 мг или 30 γ. Осадки иного вида дают атропин, бруцин, гидрастинин, кофени, пилокарпин, скополамин, стрихнин, тропакочанин, физостигмин, хинин и некоторые другие вещества.

Количественное определение. Для колориметрического определения малых количеств морфина может служить реакция образования азокраски.

Сульфаниловая кислота с азотистой кислотой дает соль диазония:

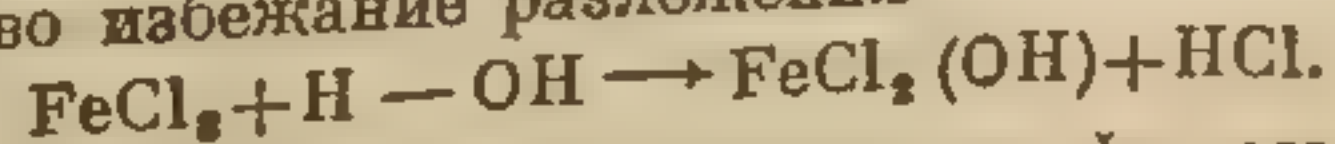


Последняя, реагируя с щелочным раствором морфина, дает азокраску:



¹ E. Marquis, Über den Verbleib des Morphins im tierischen Organismus, Dorpat, Dissert., 1896; Pharm. Ztschr. f. Russland, 549, 1896.

² Раствор хлорного железа должен готовиться из *сухого нерасплавленного* препарата во избежание разложения



Наличие кислоты препятствует реакции на фенолы.

Воспроизведение. Реактивы: 1. Раствор 1 г сульфаниловой кислоты в 50 мл 7% соляной кислоты. 2. 1% водный раствор нитрита натрия (NaNO_2). 3. Концентрированный раствор едкого кали (KOH). 4. Бумажка, смоченная раствором подида калия и крахмальным клейстером (бумажка не должна синеть при смачивании водой, подкисленной разведенной соляной кислотой, что может быть при наличии в КJ соли подноватой кислоты — KJO_3). 5. Насыщенный водный раствор мочевины (50%). 6. Раствор морфина; для приготовления последнего в 100 мл воды растворяют 65,7 мг солянокислого морфина ($\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), что соответствует 0,5 мг в 1 мл.

Берут ряд цилиндров (по 10 мл), наливают по 1 мл раствора сульфаниловой кислоты (1), охлаждают льдом, прибавляют по 5 капель раствора нитрита натрия (2), удаляют избыток азотистой кислоты добавлением раствора мочевины (по 1 мл) (5). Испытывают иодокрахмальной бумажкой (4), удалена ли азотистая кислота.

В цилиндры приливают при помощи капиллярной пипетки определенные объемы растворов морфина (например, от 0,1 до 5 мл), а в один из них — определенный объем раствора остатка по извлечению. Через 3 минуты прибавляют по 10 капель раствора едкого кали (3) (при этом появляется *красное* окрашивание) и дистиллированной воды до 10 мл. Переливают жидкость в сухие пробирки (бесцветного стекла), помещают на 5 минут в водяную баню, нагретую до 50° , сравнивают окраску испытуемого раствора с окраской полученных стандартных растворов¹.

Токсикологическое значение. Среди других ядов морфин, по некоторым данным, дает наибольшее число случаев отравлений².

Наблюдались случаи преступных отравлений и хронических отравлений (морфинизм). Были также случаи смешения морфина с другими медикаментами. В связи с этим судебному химику часто приходится иметь дело с открытием морфина.

Из солей морфина обыкновенно фигурируют солянокислый морфин и (редко) ацетат и сульфат его.

По опытам Марки³ и других авторов при *впрыскивании* морфина значительная часть его не может быть найдена при исследовании.

Причиной ненахождения морфина в трупном материале является главным образом плохая растворимость морфина в обще-

¹ В применении к судебнохимическим объектам этот метод был проверен научным сотрудником Государственного научно-исследовательского института судебной медицины А. А. Васильевой и дал хорошие результаты при свежем трупном материале и завышенные — при загнившем.

² Труды II Всероссийского съезда судебномедицинских экспертов, 227, 1926.

³ E. Marquis, Über den Verbleib des Morphins im tierischen Organismus, Dorpat, Diss., 1895; Pharm. Ztschr. f. Russland, 549, 1896.

припятих органических растворителях (например, его растворимость в эфире 1 : 7 630, в эфире, насыщенном водой, 1 : 10 600, в хлороформе 1 : 1 525).

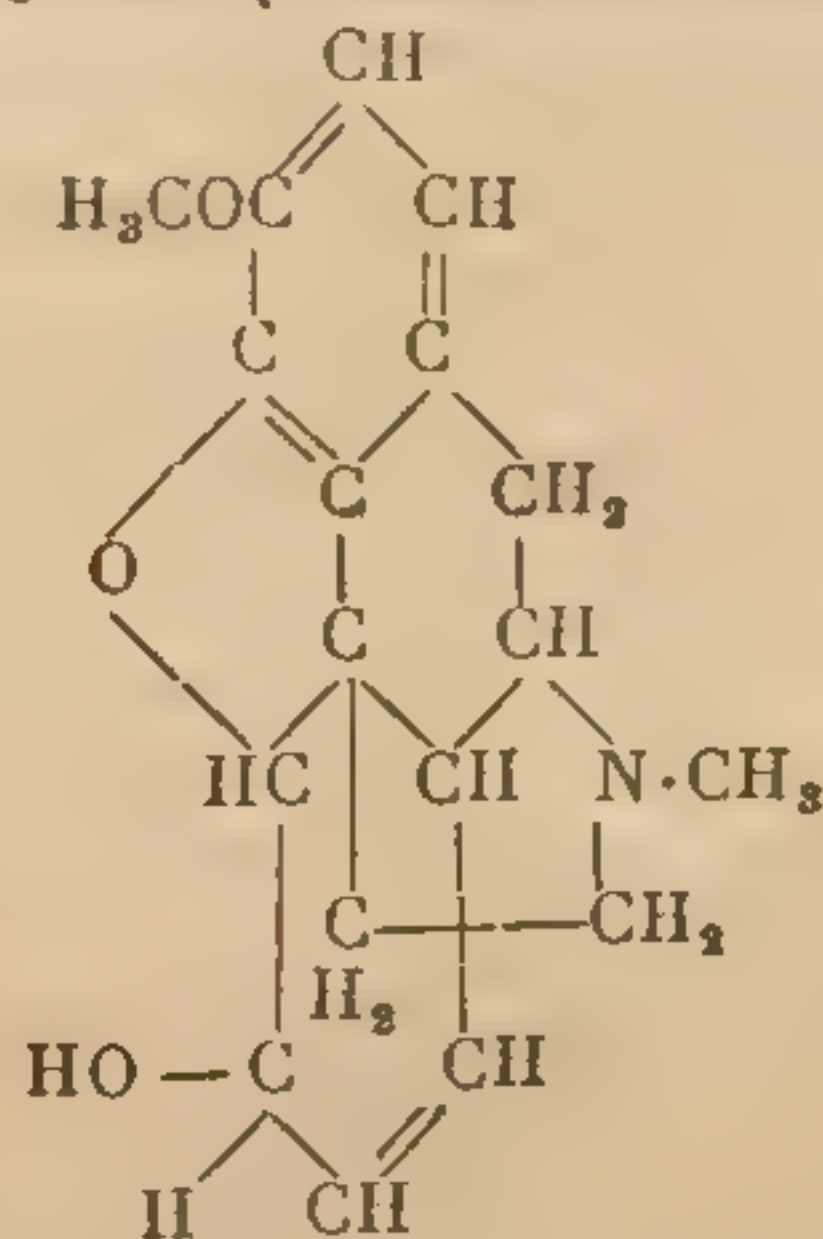
По исследованиям Т. А. Козлинской при обычном ходе судебнохимического анализа теряется 98—98,5% морфина. А. А. Васильева определяла при общем ходе анализа лишь 2—3% морфина, что вполне согласуется с данными Т. А. Козлинской. Применение смеси хлороформа со спиртом для извлечения морфина (вместо хлороформа) не уменьшает потерь, но приводит к загрязнению остатков, полученных по испарении растворителя^{1,2}.

В отношении судьбы морфина в организме литературные данные расходятся: одни считают, что морфин быстро разрушается окислительными процессами, другие, — что он сохраняется долго.

Неоднократно описывались извлеченные из частей трупа вещества, дающие реакции морфина³.

ПРОИЗВОДНЫЕ МОРФИНА

КОДЕИН (МЕТИЛМОРФИН)



В медицине применяются свободное основание и фосфат кодеина, реже — хлористоводородная соль его.

Реакции. 1. Формальдегид в концентрированной серной кислоте дает фиолетовое окрашивание (такое же, как морфин).

2. Молибденовая кислота в концентрированной серной кислоте даст лишь желто-зеленое окрашивание (отличие от морфина).

¹ Т. А. Козлинская и М. Д. Швайкова, Об изолировании и открытии морфина, героина и дионина при судебнохимических исследованиях, 1950.

² А. А. Васильева, Колориметрическое определение морфина в трупном материале, 1950.

³ Образование этих веществ и вообще легко окисляющихся продуктов при разложении в трупе заставляет исключить обыкновенно описываемые в учебниках реакции на морфин, основанные на легкой окисляемости последнего, например, выделение иода из иодиноватой кислоты: $11JO_3 \rightarrow 11J + 3O$; $511J + 11JO_3 \rightarrow 3H_2O + 6J$, и особенно реакцию с $K_3Fe(CN)_6 + FeCl_3$ (образование синего окрашивания; эту реакцию может дать даже пыль воздуха).

3. Кодеин не дает реакции морфина с хлорным железом (*отсутствие свободного фенольного гидроксила*).

4. Кодеин в отличие от морфина извлекается хлороформом из раствора, подщелоченного едким натром.

Токсикологическое значение. Кодеин значительно менее ядовит, чем морфин, но все-таки случаи отравления им возможны. Случаев смертельных отравлений не наблюдалось.

Отмечено изолирование из частей трупа веществ, дающих некоторые реакции кодеина (полного совпадения реакций не отмечалось).

Из других производных морфина во врачебной практике встречаются:

Дионин — этилморфин (в виде хлористоводородной соли).

Дионин по реакциям напоминает кодеин. Для отличия может служить реакция с концентрированной серной кислотой и формалином — дионин при этом дает сначала зеленое, затем синее, наконец, *сине-фиолетовое* окрашивание.

Перонин — хлористоводородная соль бензил-морфина, окрашивается тем же реактивом в *карминокрасный* цвет, постепенно принимающий *фиолетовый* оттенок.

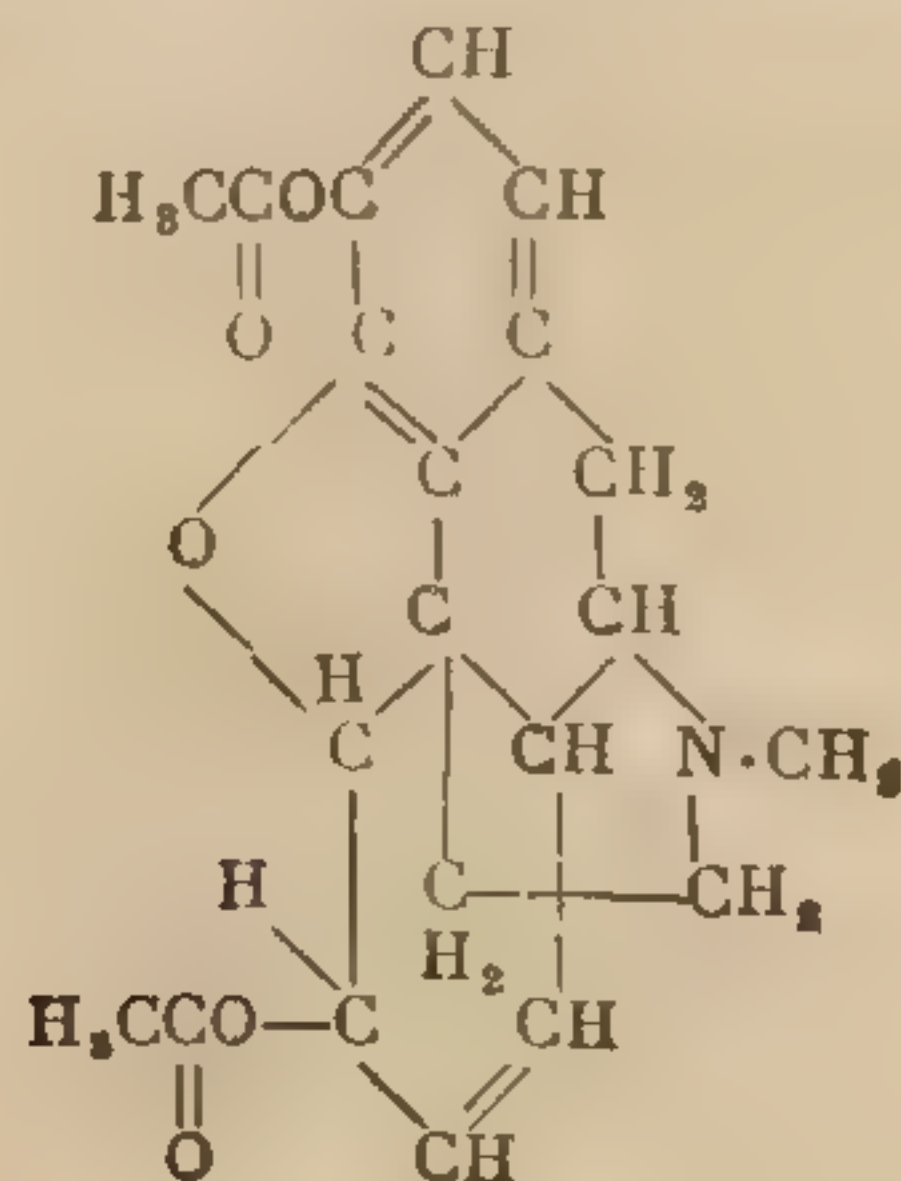
Раствор молибденовой кислоты в концентрированной серной кислоте дает с обоими алкалоидами *красно-фиолетовое* окрашивание.

Оба эти производные морфина, вследствие малой распространенности, до сих пор почти не фигурировали в качестве яда и обладают меньшим токсическим действием, чем морфин.

Наоборот, токсичнее морфина его диацетильное производное — героин, дававший неоднократно случаи смертельных отравлений.

ГЕРОИН

Является диацетильным производным морфина. Применяется как заменитель кодеина при кашле и одышке. Токсичнее морфина.



Свободное соединение его представляет кристаллический порошок, почти нерастворимый в воде. Соли растворяются в воде.

При извлечении часть героина, омыляясь, переходит в морфин и дает реакции последнего.

Далее и нерасщепленный героин дает все реакции морфина, при которых, вследствие применения (в реактивах) концентрированной серной кислоты, происходит отщепление ацетильных групп.

Для отличия героина от морфина может служить реакция, в которой участвует свободный фенольный гидроксил морфина (реакция с хлорным железом); понятно, при исследовании самого героина, когда последний еще не омылился.

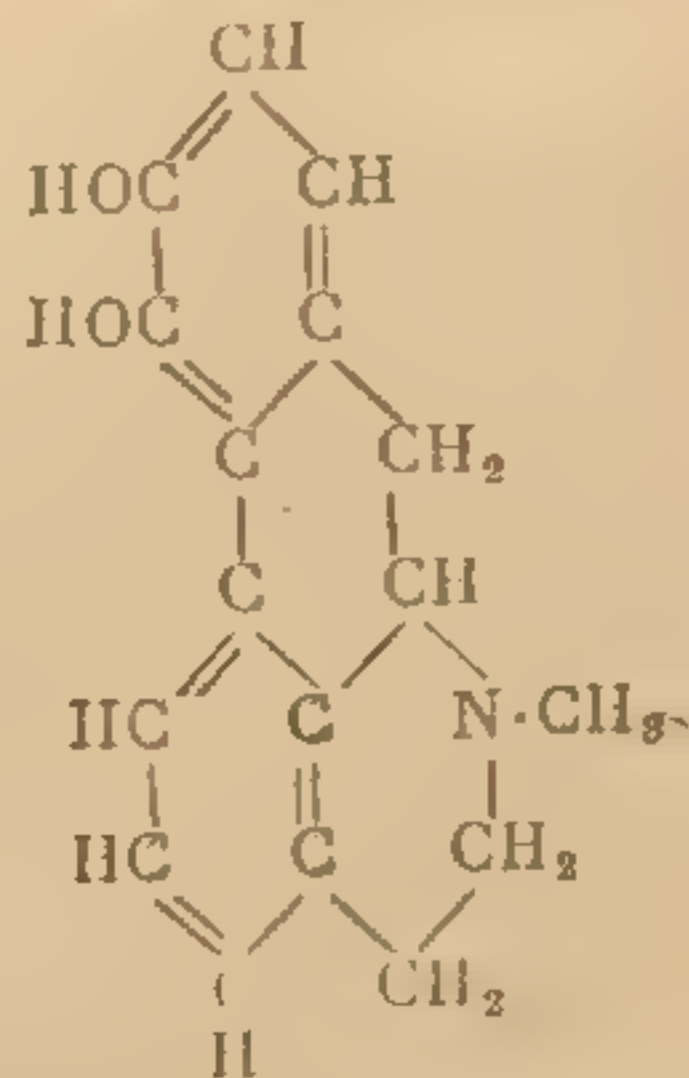
Отличием от кодеина может быть отношение к раствору молибденовой кислоты в концентрированной серной.

Как выше сказано, героин реагирует как морфин.

Неомылившийся героин дает с H_2PtCl_6 ¹ характерный кристаллический осадок из желтых игл, собранных в сфероиды. Чувствительность реакции 0,07—0,05 мг героина в пробе. Реакция неприменима к трупному материалу, так как в процессе извлечения из него героин омыляется. При исследовании трупного материала потери алкалоида составляют до 70%.

При исследовании героина в чистом виде в качестве препарата после реакций, общих с морфином, можно проделать реакцию на уксусную кислоту: героин растворяют в алкоголе и прибавляют концентрированную серную кислоту, жидкость нагревают на водяной бане — ощущается запах уксусноэтилового эфира.

АПОМОРФИН



У нас случаев отравлений апоморфином не наблюдалось, но они возможны.

Вследствие окисления апоморфина хлороформное извлечение при его наличии окрашивается в зеленовато-черный цвет, что и является побудительным мотивом для исследования на апоморфин.

¹ Т. А. Козлинская, Московский фармацевтический институт, 1948.

Реакции. 1. Остаток по испарении хлороформного извлечения растворяют в воде, слабо подщелачивают карбонатом натрия и осторожно по каплям прибавляют спиртового раствора подкисленной (подной настойки): появляется зеленое окрашивание. Жидкость взбалтывают с эфиром: последний окрашивается в пурпурово-красный цвет, причем водный слой сохраняет зеленую окраску.

2. Молибденовая кислота в присутствии концентрированной серной дает с апоморфином грязнозеленое окрашивание.

Апоморфин, подвергнутый предварительно действию воздуха, может принять слабо фиолетовую окраску.

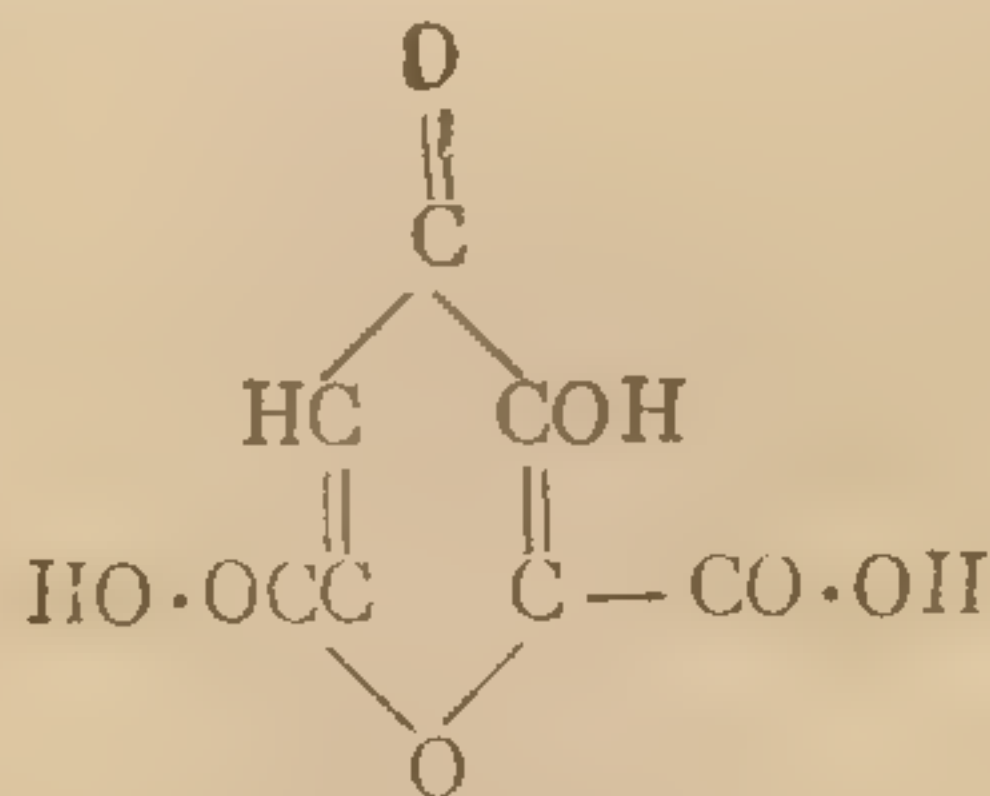
3. Раствор формальдегида в концентрированной серной кислоте дает фиолетовое окрашивание, быстро переходящее в черно-зеленое.

4. Хлорное железо дает сначала розово-красное окрашивание, переходящее в фиолетовое, затем в черное.

ОТКРЫТИЕ ОТРАВЛЕНИЯ ОПИЕМ

При открытии морфина может возникнуть вопрос, не было ли в данном случае препарата опия. (Опий содержит в среднем 10% морфина, часто — менее.)

Открытие опия сводится к открытию *меконовой* кислоты, производной пирона:



При этом надо иметь в виду, что меконовая кислота в организме довольно быстро разлагается, в связи с чем открытие меконовой кислоты не всегда возможно, особенно при поступлении в организм сравнительно небольших количеств опия. Далее объектом открытия является алкалоид наркотин, сопровождающий морфин в опиуме (стр. 252).

Реакции меконовой кислоты. В трупе меконовая кислота лишь очень короткое время сохраняется без разложения. Для специального исследования на меконовую кислоту исследуемый материал или остаток по испарении хлороформной вытяжки из кислого раствора настаивают с спиртом, подкисленным соляной кислотой. Вытяжку фильтруют и выпаривают.

Остаток обрабатывают водой, фильтруют и фильтрат повторно взбалтывают в делительной воронке с бензолом (для удаления посторонних веществ); водную жидкость кипятят с избытком

жженной магнезии (окиси магния — MgO). Раствор фильтруют горячим, слабо подкисляют разведенной соляной кислотой и прибавляют раствора хлорного железа: появляется буроватокрасное или кровавокрасное окрашивание.

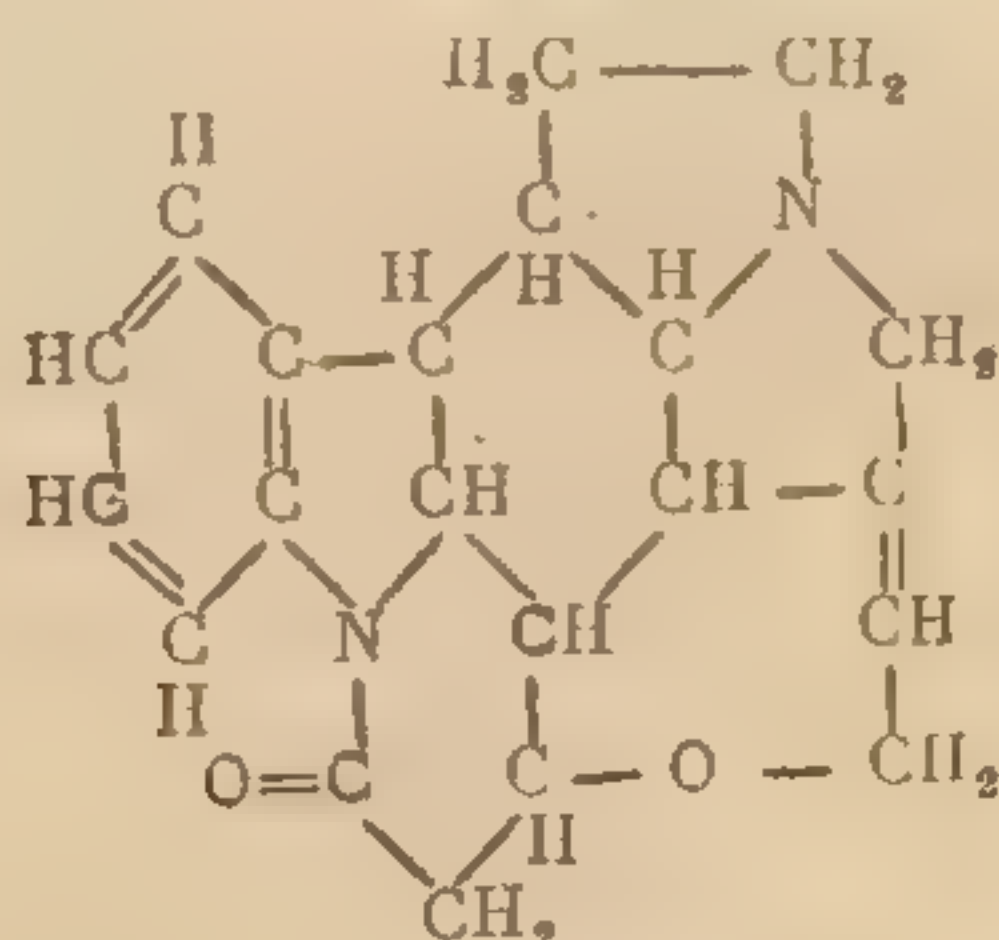
Окрашивание не исчезает при нагревании (отличие от ацетата железа) и от золото-хлористоводородной кислоты ($HAuCl_4$) — отличие от роданата железа $[Fe(CNS)_3]$.

Аутенрит указывает, что меконовую кислоту можно открыть при палочке 0,05 г опия.

Такое открытие возможно не столько в частях трупа, сколько в рвотных массах, остатках пищи и в различных препаратах, в которые может входить опий.

ТРЕТЬЯ ГРУППА

СТРИХНИН



Стрихнин извлекается хлороформом и из кислого раствора, что надо иметь в виду при его открытии. При малых количествах стрихнина он сплошь может перейти в кислый раствор (стр. 288)¹.

Реакции. 1. Часть остатка по испарении хлороформа от извлечения из щелочного раствора смешивают при помощи стеклянной палочки в фарфоровой чашечке (крышечке от фарфорового тигля или на специальной фарфоровой пластинке) с каплей концентрированной серной кислоты (во избежание обугливания концентрированной H_2SO_4 удобно брать смесь H_2SO_4 и H_2O 5 : 1 и прибавлять окислителя (очень немного — кристаллик бихромата калия — $K_2Cr_2O_7$). При осторожном движении кристалла палочкой или движении самой чашечки появляется окрашивание в виде характерных струек синего цвета, переходящего более или менее быстро в фиолетовый, красный и затем исчезающий. Чувствительность реакции 0,001 мг.

2. Такое же окрашивание, но более постоянное, дает и серная кислота, содержащая ванадиевую кислоту (см. реактив Манделина, реакции окрашивания).

¹Ср. Н. А. Валяшко и В. Развадовский, Фармацевтический журнал, стр. 532, 1928. А. А. Васильева, Бюллетень по вопросам судебной медицины и пограничных областей, М., 1940.

Необходимо иметь в виду, что *подобные же* реакции окрашивания вследствие окисления может дать *антифебрин* (стр. 224); реакция переедения в анилин может служить для отличия антифебрина от стрихнина.

Реактивы Эрмана, Фреде и Марки не дают характерных окрашиваний со стрихнином.

При прибавлении к водному раствору соли стрихнина хромата калия получается *желтый* осадок хромата стрихнина, с которым можно производить вышеописанную реакцию окисления.

Фармакологическое испытание. Часть остатка растворяют при помощи разведенной (1%) соляной кислоты и раствор испа-

ряют на водяной бане досуха. Остаток растворяют в 1 мл воды. Двух по возможности одинаковых *лягушек* помещают в слегка прикрытые бумагой стаканы. Затем, набрав испытуемый раствор в пипетку, осторожно капают на спинку одной лягушки. Следующую каплю выпускают, когда первая всосется. Таким же образом поступают и далее, пока весь раствор не будет поглощен кожей лягушки¹.

Через $\frac{1}{2}$ —3 часа наблюдается повышение рефлексов, отмечаемое при прикосновении к лягушке каким-либо предметом (например, стеклянной палочкой). Затем начинаются тетанические судороги, сначала в случаях прикосновения к лапкам, затем при всяком сотрясении стакана, ударе по нему и т. д. Наконец, лягушка вытягивается и при вышеописанных раздражениях производит характерные движения. Далее, в состоянии столбняка лягушка погибает.

Вторая лягушка служит для сравнения, что особенно необходимо при первых проявлениях отравления и малых количествах стрихнина. Для малых количеств стрихнина более чувствительны белые мыши. Наименьшая открываемая доза — $1 \gamma = 0,001$ мг на животное.

Рис. 31. Лягушка, отравленная стрихнином.

Количественное определение. Определение незначительных количеств стрихнина может быть произведено нефелометрическим путем: сравнивают муть от фосфорномолибденовой кислоты с мутью стандартных растворов, полученных разбавлением раствора нитрата стрихнина (приготовленного из определенной навески

¹ Кожа лягушки ведет себя так, как слизистая оболочка других животных. Обыкновенно применяется введение стрихнина в лимфатический мешок при помощи шприца, но есть указания, что само поранение лягушки при введении может вызвать судороги. Считают, что иштоманы не всасываются кожей лягушки. Чувствительность приема такова, что 0,2 мг вызывают признаки отравления лягушки через 1—3 часа. Мы в течение ряда лет с успехом пользовались описанным приемом.

Strichnini nitrici); испытываемые и стандартные растворы берутся в равных объемах (колориметрические пробирки), реактивы к пробе и стандартным растворам добавляются одновременно^{1,2}.

Токсикологическое значение. Среди всех ядов в настоящее время стрихнин, по некоторым данным, по частоте вызываемых отравлений занимает четвертое место³. Распространение сведений о стрихнине как об яде для уничтожения волков повело к применению его как орудия самоубийства и убийства⁴. Наиболее часто фигурирует нитрат стрихнина, имеющий вид характерных призматических кристаллов⁵. Реже встречается сульфат стрихнина (в виде белого кристаллического порошка). Стрихнин долго сохраняется при гниении трупа⁶.



Рис. 32. Семя чилибухи.

В судебнохимическое отделение Государственного научно-исследовательского института судебной медицины были однажды доставлены под названием «кушала» семена чилибухи, которые давались знахаркой в качестве родовспомогательного средства и привели к смерти одной женщины.

Необходимо иметь в виду, что стрихнин и препараты, его содержащие (Tinctura и Extractum Nucis vomicae — настойка и экстракт рвотного ореха), имеют широкое врачебное применение.

Далее продукты распада белков (птомаины) неоднократно давали реакции стрихнина⁷ и даже его физиологическую реакцию.

Все это требует большой осторожности в заключении; в сомнительных случаях, при малых количествах полученного остатка, необходимо передавать его для качественно-количественного ис-

¹ А. М. Гамбург, Определение минимальных количеств стрихнина биологическим путем, Судебная медицина и пограничные области, 1, 68, 1924.

² А. А. Васильева, Труды Государственного научно-исследовательского института судебной медицины, 1949.

³ И. Я. Бычков и С. Я. Рачковский, Труды II Всесоюзного съезда судебно-медицинских экспертов, М., 1926.

⁴ В воровском мире перед войной 1914 г. стрихнин фигурировал под названием «малинка на сахарине». И действительно, были случаи нахождения у грабителей растворов стрихнина, содержащих сахарин.

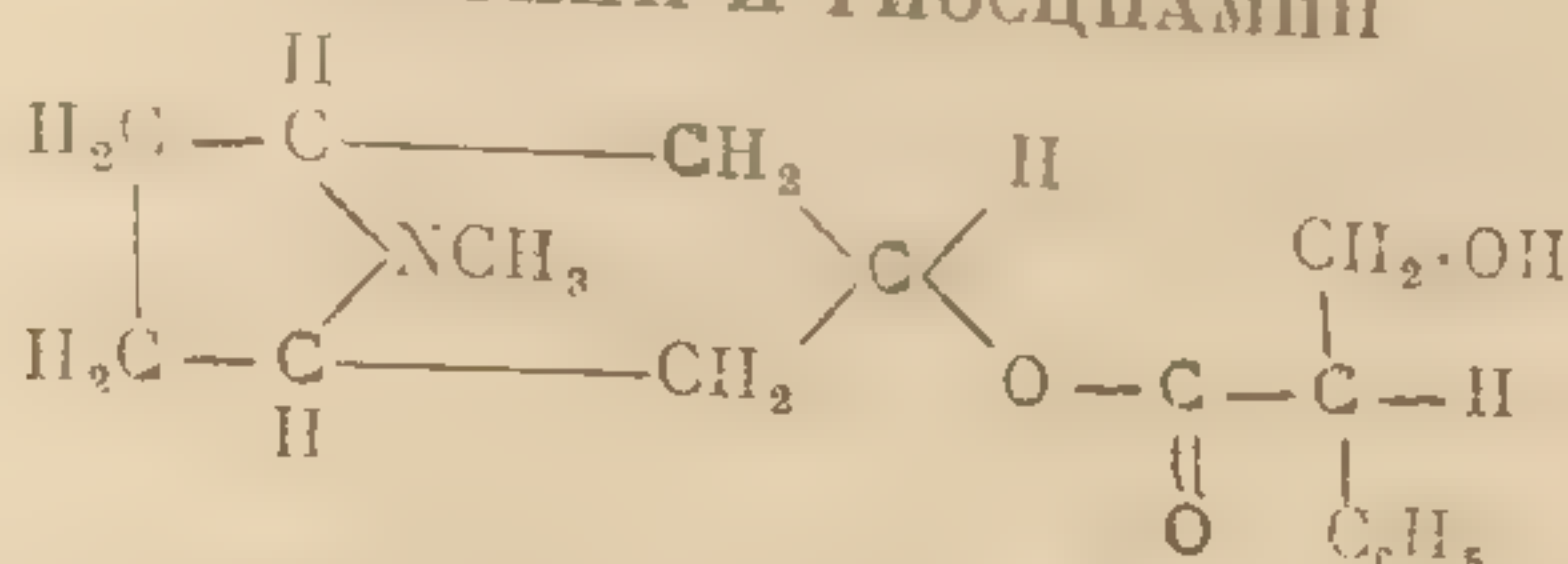
⁵ Наблюдались случаи, когда убийцы посыпали нитратом стрихнина пирожное, куски торта и т. д., а также смешивали стрихнин с сухим чаем.

⁶ Краттер приводит случай, когда стрихнин сохранялся в трупе 6 лет. Такой же случай имел место и в Государственном научно-исследовательском институте судебной медицины (случай М. Д. Швайковой).

⁷ Л. Ф. Ильин и Б. А. Митропольский, О стрихниноподобных трупных алкалоидах, Судебная экспертиза, 1, 9, 1925.

Токсикологическое значение. Бруцин редко, но все-таки фигурирует в судебнохимических исследованиях. Часто бруцин сопутствует стрихнину при отравлениях препаратом рвотного ореха.

ПЯТАЯ ГРУППА АТРОПИИ И ГИОСЦИАМИИ

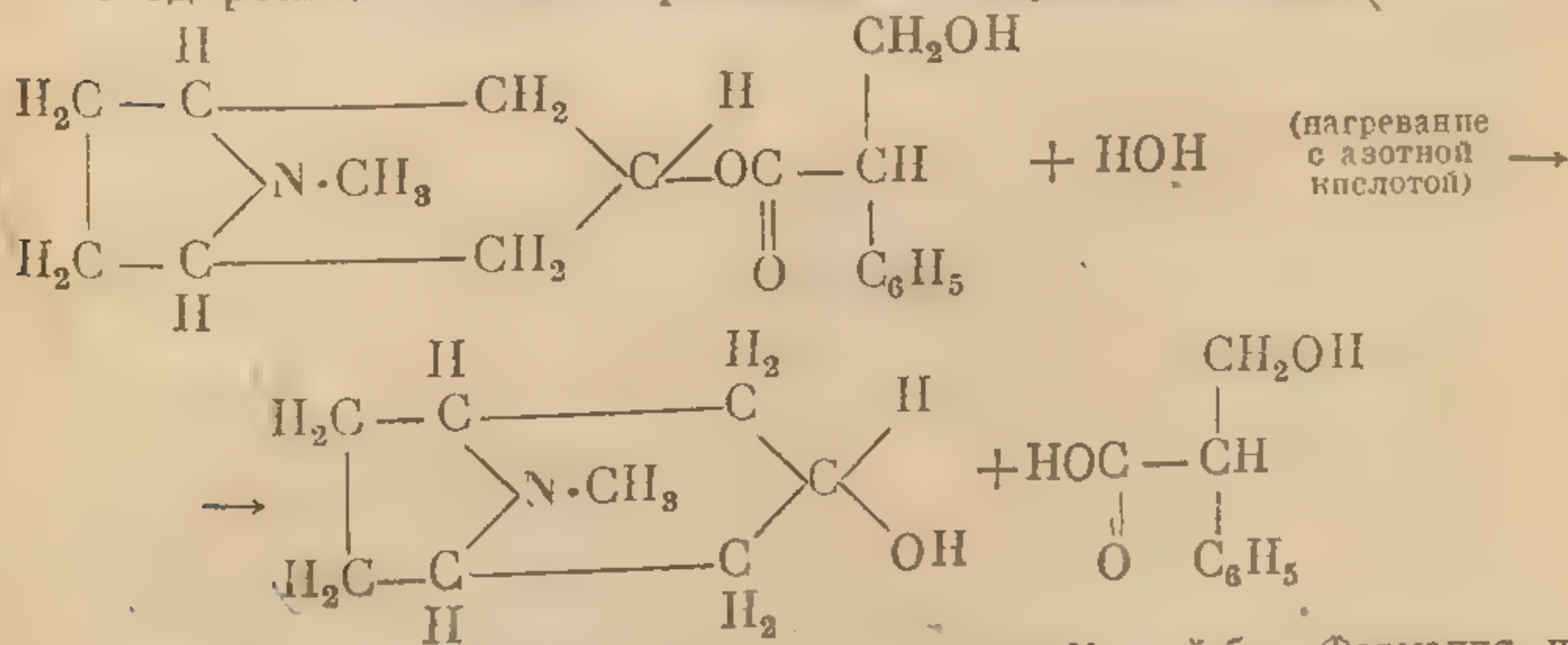


Оба алкалоида являются сложными эфирами тропина и троповой кислоты. Гиосциамин — левый изомер; атропин — рацемическое соединение.

Реакции. Реакции атропина и гиосциамин общие. Часть остатка по испарении хлороформенного извлечения из щелочного раствора смачивают в фарфоровой чашечке несколькими каплями дымящей азотной кислоты и жидкость выпаривают досуха на водяной бане. К остатку *осторожно* добавляют каплю 1% спиртового раствора едкого натра: появляется *фиолетовое* окрашивание¹.

По другому варианту этой реакции продукт окисления атропина азотной кислотой по выпаривании растворяется в ацетоне, затем прибавляются следы спиртового раствора едкого натра; при этом фиолетовое окрашивание более стойко^{2,3}.

Ход реакции можно представить следующим образом:

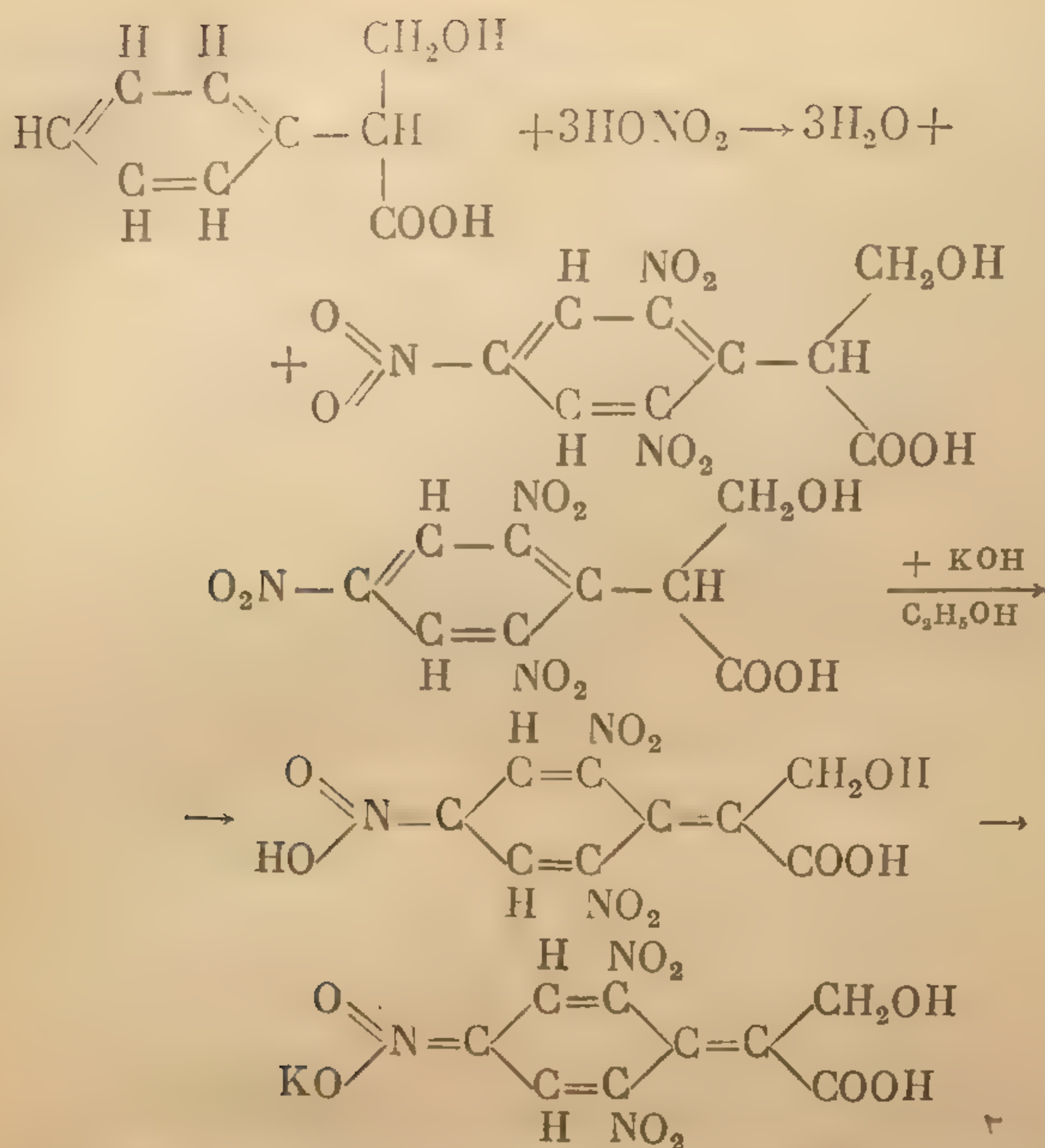


¹ Микрохимическое открытие атропина см. Клейбс, Фармация и фармакология, № 8, 14, 1937.

² Эту реакцию (реакция Витали) даст и стрихнин, но в его присутствии фиолетовое окрашивание быстро исчезает. Несколько похожую с атропином окраску дает при этой реакции вератрин. Оба эти алкалоида отличаются от атропина по другим своим реакциям.

Реакция Витали на атропин не надежна: ряд содержащих азот веществ дает эту реакцию.

³ Применение этой реакции к количественному определению атропина см. И. Майгелис, Научно-практическая информация Центрального аптек-ного научно-исследовательского института, 20, январь 1945 г.



Течение реакции аналогично реакциям с полинитропроизводными. Не исключена возможность, что остаток — $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$

в процессе реакции также подвергается превращениям (окисление, декарбоксилирование).

Фармакологическое испытание. Часть остатка растворяют в капле воды при помощи одной капли 1% раствора соляной кислоты. Раствор испаряют без нагревания на часовом стекле, остаток растворяют в 1—2 каплях воды и вводят при помощи глазной пипетки на слизистую оболочку (конъюнктиву) одного глаза кошки; наблюдают, появляется ли разница в величине зрачков обоих глаз¹ (рис. 35).

Токсикологическое значение. Применение атропина в глазных каплях и знакомство с ним некоторых слоев населения давало повод как к умышленным, так и к случайным отравлениям вследствие смешения с другими растворами; лекарствами и т. д.

¹ Разница в величине зрачков особенно заметна при поднесении яркого источника света. Расширение зрачка наступает через 20—60 минут. Глаз белой мыши может служить объектом для фармакологического испытания на атропин. Чувствительность $3 \cdot 10^6$ мг (0,003 γ).

Растения, содержащие *гиосциамин* и *атропин*: дурман (*Datura Stramonium*), *красавка* (*Atropa belladonna*) и особенно у нас в средней полосе *белена* (*Hyoscyamus niger* — гиосциамин), а также некоторые другие виды семейства *пасленовых* (*Solanaceae*) служили причиной отравлений¹. В этих случаях большое значение имеет ботанико-фармакогностическое исследование остатков растения из содержимого желудка, рвотных масс и т. д.

Представляя сложный эфир, атропин (следовательно, и гиосциамин) является соединением довольно непрочным, омыляясь с образованием *тропина* и троповой кислоты, вследствие чего иногда его открытие невозможно.



Рис. 35. Испытание на атропин: глаз кошки.

Этим обуславливается необходимость испарения вытяжек в *вакууме* или на слабо нагретой водяной бане, подкисление спирта сравнительно слабой кислотой и т. д.

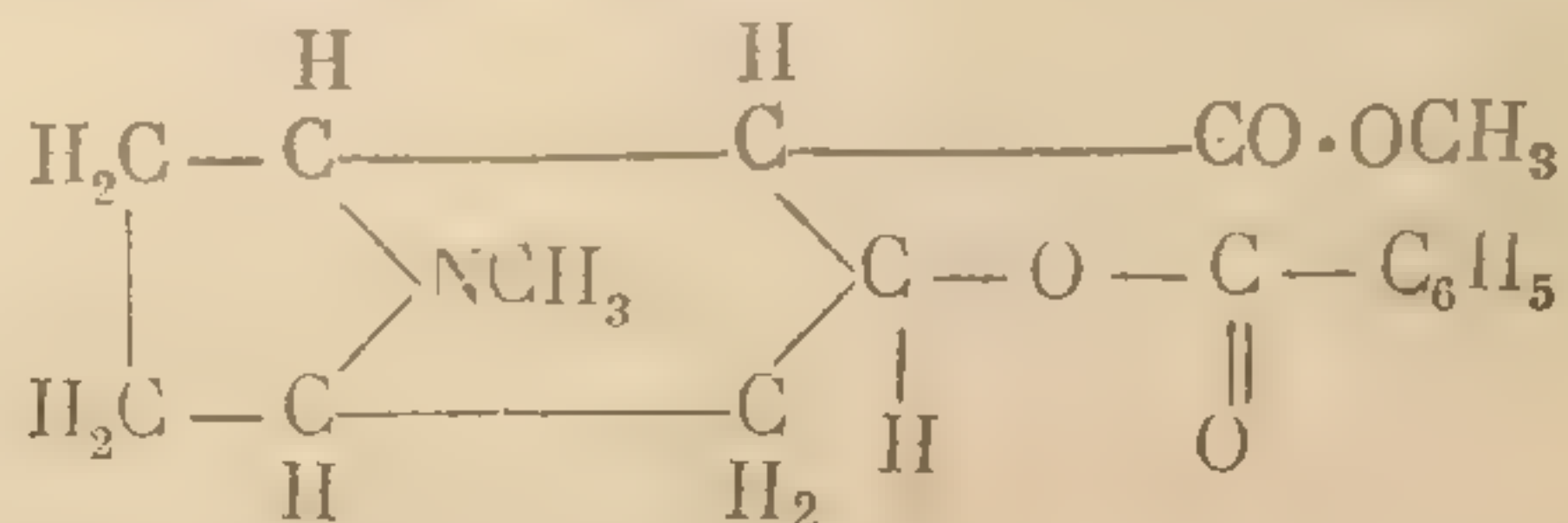
О судьбе атропина в организме и сохраняемости его в трупе литературные данные разноречивы: есть указания, что он сохраняется до 3 недель. Другие авторы утверждают, что атропин очень быстро омыляется и может быть найден только в первые дни после введения его в организм.

Похожий (по реакциям) на атропин *птомаин* неоднократно находили в гниющем мясе, рыбе, колбасе и т. д.; часто он обладал фармакологическим действием, но не давал реакции Витали. В других случаях наблюдалась только вышеназванная реакция.

¹ В Западной Европе первое место среди этих растений по своему токсикологическому значению занимает *Atropa belladonna*, преимущественно ее ягоды. В Германии неоднократно наблюдались случаи смещения корпевища *красавки* с корпевищами так называемого черного сладкого корня (*Scorzonera hispanica*).

КОКАИН

Кокаин представляет *дважды* сложный эфир *эргонина*, являющегося карбоновой кислотой, производной *тропина* — алкоголя, входящего в строение *атропина*:



Кокаин легко разлагается (омыляется), давая *метиловый спирт*, *бензойную кислоту* и *эргонин*. Такое разложение происходит как в трупе, так в процессе извлечения. Поэтому кокаин можно открыть в частях трупа лишь в случае принятия больших количеств и то, когда исследование производится вскоре после смерти.

Реакции. При достаточном количестве кокаина (не менее 0,2 г) при открытии его в порошках, напитках и т. д. кокаин растворяют в алкоголе и прибавляют концентрированной серной кислоты. Нагревают 5 минут на кипящей водяной бане, охлаждают и *осторожно* разбавляют водой; при этом ощущается характерный запах *бензойно-этилового* эфира. Реакция сводится к отщеплению от кокаина бензойной кислоты и ее открытию.

При наличии еще больших количеств кокаина его нагревают с концентрированной серной кислотой, затем раствор выливают в воду; при этом выделяется бензойная кислота, которую извлекают эфиром и испытывают на подлинность (стр. 215).

Микроскопическое открытие кокаина¹. Часть остатка хлороформного извлечения из щелочного раствора растворяют при помощи весьма разведенной соляной кислоты и испаряют досуха при комнатной температуре. К *сухому остатку* прибавляют одну каплю 1% раствора перманганата калия (KMnO₄). Через 1½—2 минуты образуется характерный кристаллический осадок, состоящий при наблюдении под микроскопом из красно-фиолетовых прямоугольных и квадратных пластинок, а также сростков и групп, образованных ими. Предел чувствительности реакции— 0,004 мг (4 γ) в пробе.

Кристаллические осадки иного вида дают аконитин, алипин, берберин, гидрастинин, котарнин, скополамин и тропаккокаин.

2. Каплю раствора хлористоводородной соли кокаина испаряют при комнатной температуре. На сухой остаток действуют

¹ М. Д. Швайкова, Микроскопические реакции кокаина при судебно-химическом исследовании, Судебная медицина и пограничные области, 1934; Фармация, № 5, 1933.

нашей реакции комплексной соли, — $\text{Na}_2[\text{CuPb}(\text{NO}_2)_6]$. Через некоторое время появились призматические кристаллы изумрудно-зеленого цвета с резко выраженными гранями. Чувствительность реакции — 0,8 мг.



Рис. 36. Перманганат кокаина.

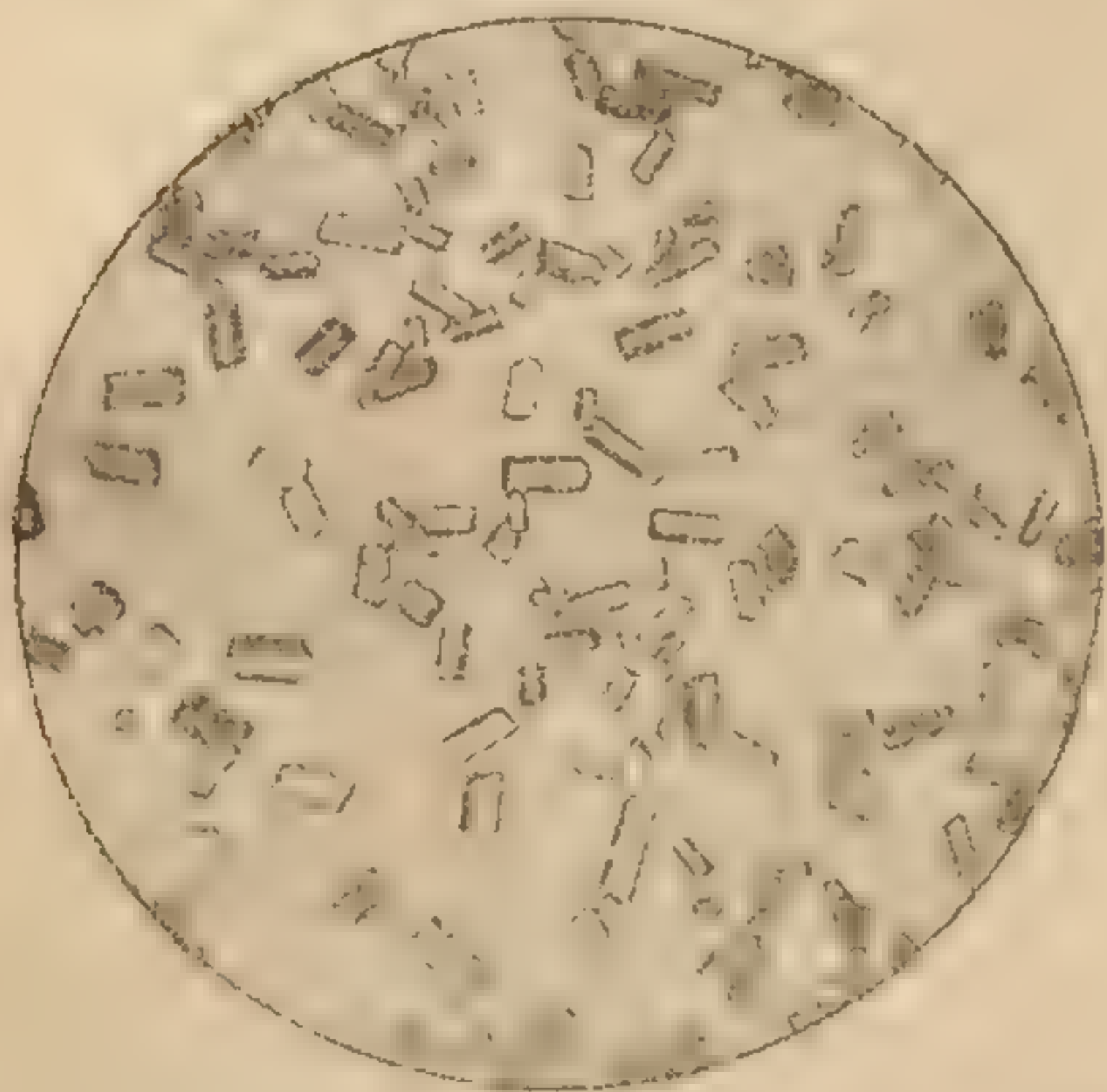
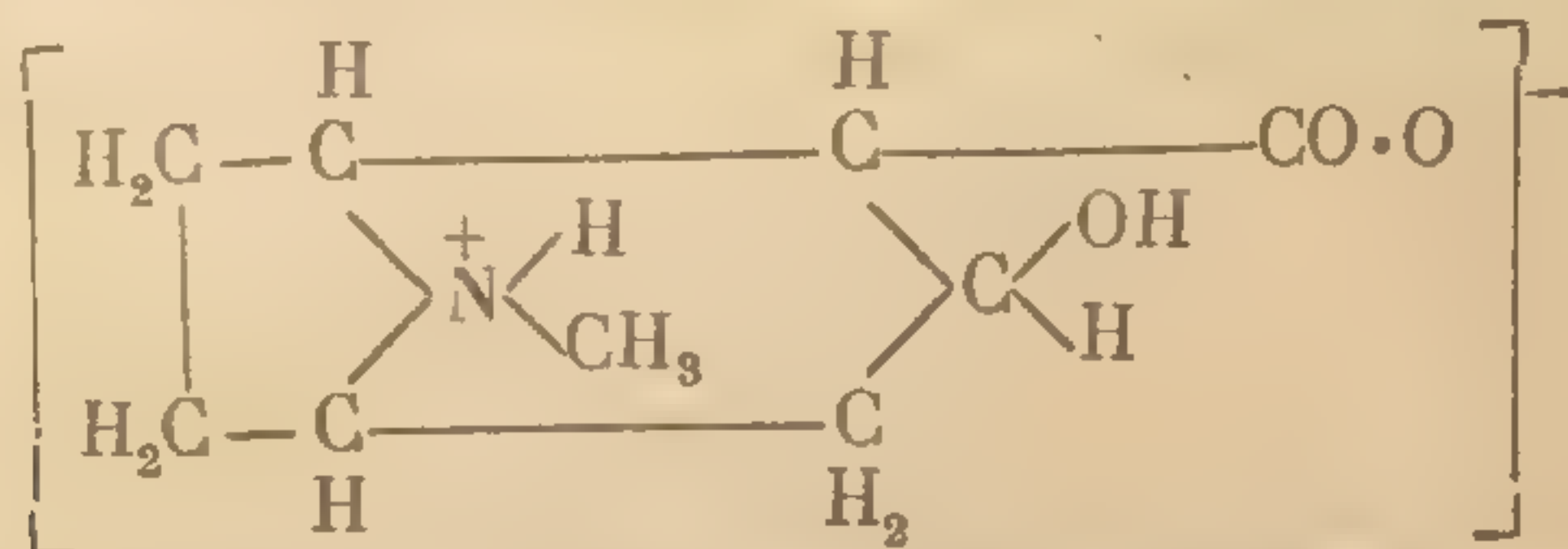


Рис. 37. Продукт реакции кокаина с $\text{Na}_2\text{CuPb}(\text{NO}_2)_6$.

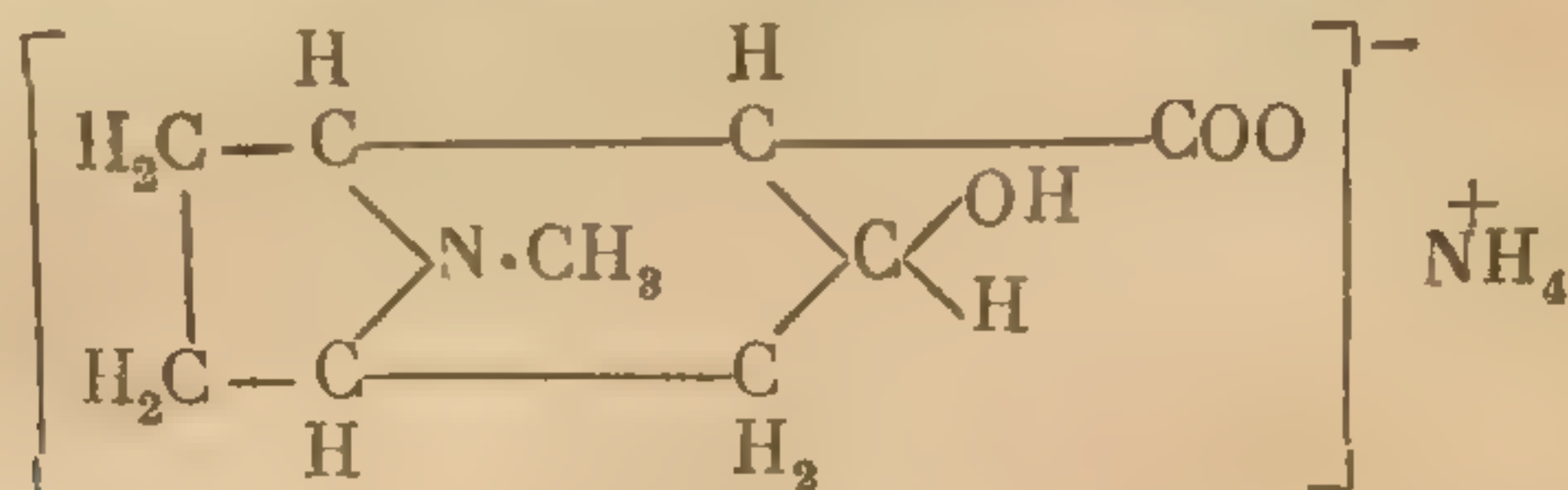
Котаринин дает похожие кристаллы (цилиндрической формы, без хорошо выраженных граней). Кристаллы совсем другой формы дает тропакотаринин.

Приготовление реактива. Раствор А: 5 г ацетата меди и 5 г ацетата свинца растворяют в 100 мл воды. Раствор Б: 25% раствор нитрита натрия. Равные объемы растворов смешивают перед употреблением.

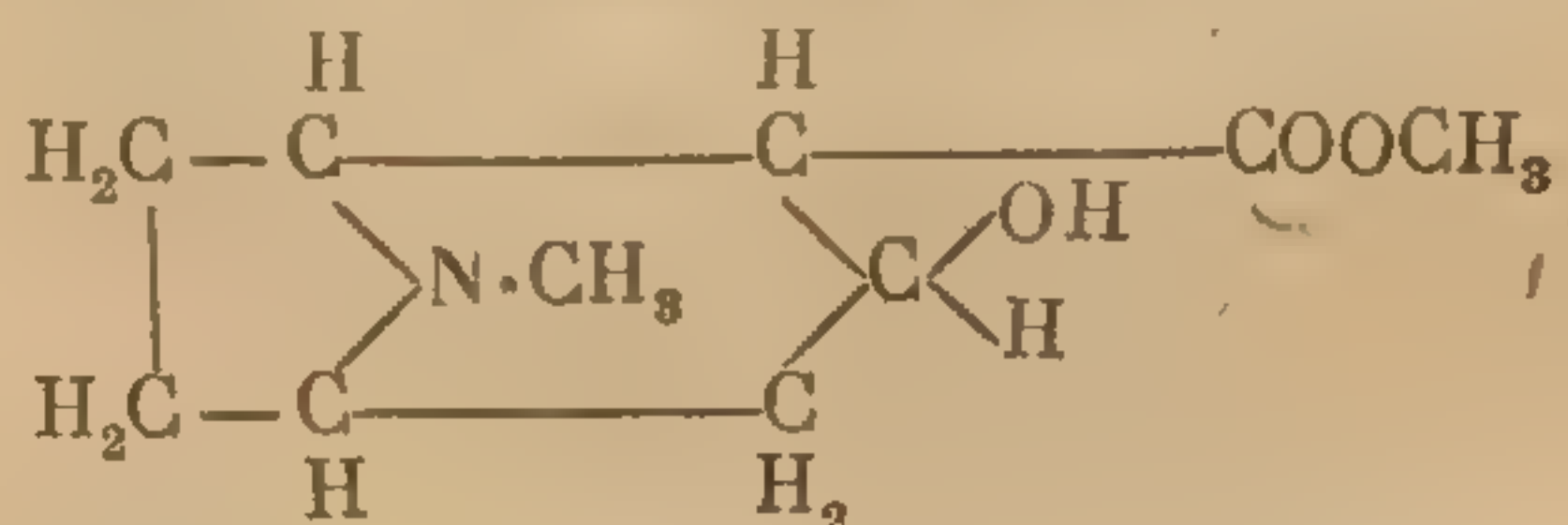
Открытие эгониина. Газложение кокаина в трупе ведет к образованию эгониина, дающего в *кислом* растворе «внутреннюю» соль:



в щелочном растворе — соль карбоновой кислоты (аммония, при подщелачивании аммиаком):



Поэтому эгониин не извлекается ни из кислого, ни из щелочного раствора. Для того чтобы извлечь эгониин из водного раствора, его можно превратить в метиловый эфир:



Последний можно затем извлечь хлороформом и перевести в кристаллическое соединение с фосфорномолибденовой кислотой, открываемое микроскопически¹.

Физиологическое испытание на кокаин. Остаток по испарении извлечения растворяют в 1—2 каплях разведенной соляной кислоты (1%), раствор испаряют без нагревания на часовом стекле и остаток растворяют в нескольких каплях воды.

1. При введении раствора в глаз кошки или лягушки наблюдается расширение зрачка, как при введении атропина.

2. При извлечении кокаина из пилюль², напитков и т. д. полученный, как описано выше, раствор кокаина может быть применен для опыта на самом химике: при нанесении капли раствора на кончик языка ощущается характерное онемение, нечувствительность.

¹ М. Д. Швайкова, Фармация, № 1, 1939.

² В 1915 г. на исследование поступили шоколадные пилюли («средство против курения»), которые при исследовании оказались содержащими кокаин.



Рис. 39. Кристаллы перманганата аконитина.

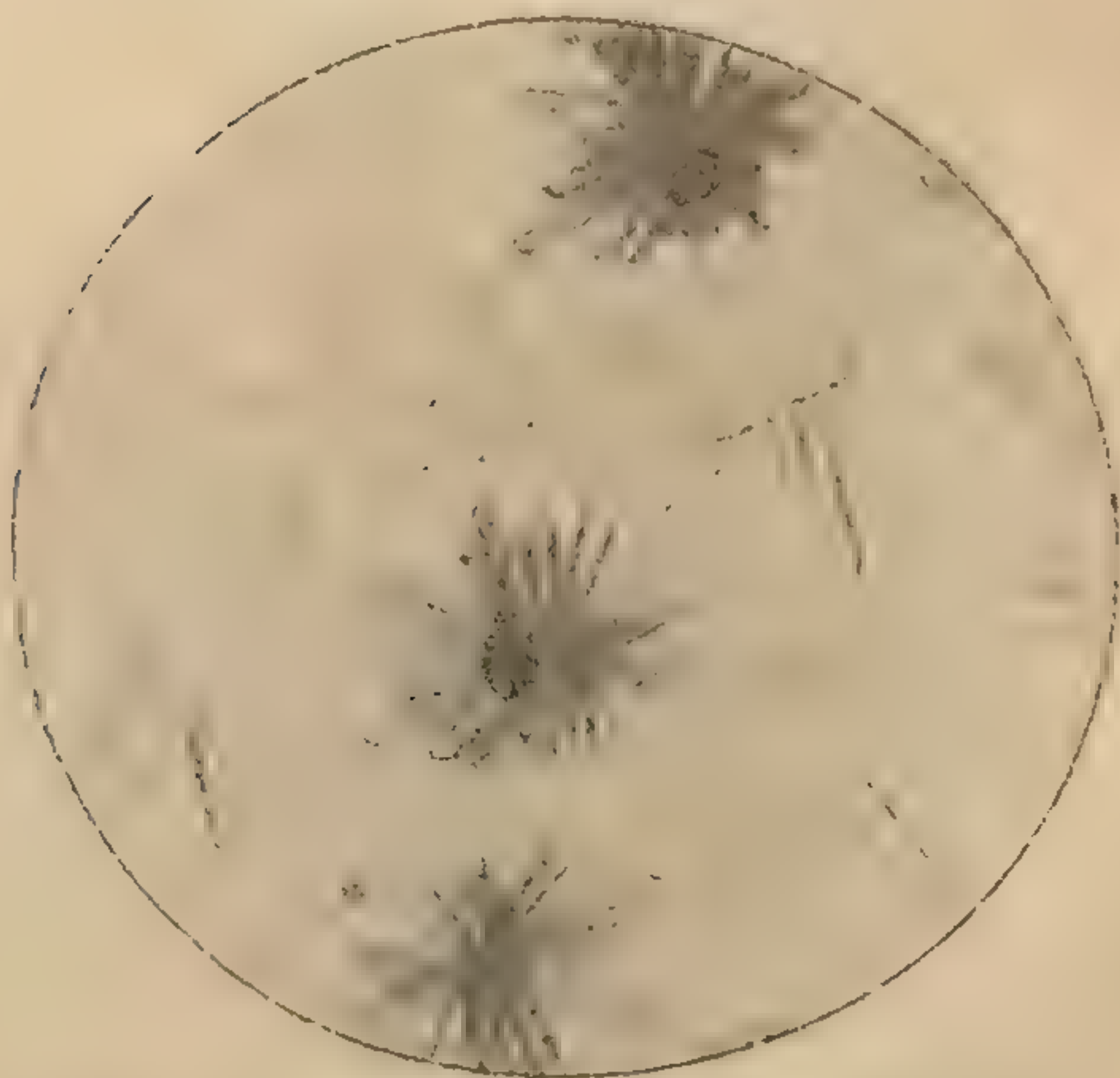


Рис. 40. То же самое при большом увеличении.

Реа
на пр
с капл
минут
сростк
Пр
форме
2.
охлаж
лой ре
через
вый т
тигель
лы) пр
витые
особен

Ост
и при
Так
ствах
больш
тельно
Пр
смачив
терный
Мн
масля
из щел
вают с
роскоп
красно

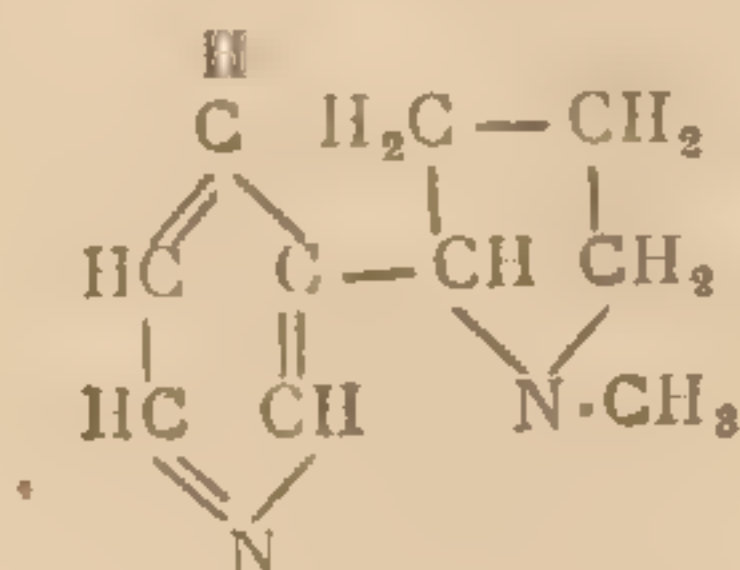
1 Т
(или му
никотин
о с м о
2 С
№ 1, и

Реакции. 1. Часть остатка по удалении хлороформа растворяют на предметном стекле в капле 1% серной кислоты и смешивают с каплей 1% раствора перманганата калия. В течение 10—15 минут образуется характерный кристаллический осадок из сростков красно-фиолетовых призм (рис. 39 и 40).

Предел чувствительности — 0,04—0,02 мг. Кристаллы по форме резко отличаются от перманганата кокаина.

2. Часть остатка кипятят с раствором едкого натра, жидкость охлаждают, доводят разведенной серной кислотой до ясно кислой реакции и извлекают эфиром. Эфирную вытяжку фильтруют через сухой фильтр, испаряют. Остаток помещают в фарфоровый тигель, покрывают часовым стеклом и, осторожно нагревая тигель, возгоняют. С возгоном (характерные игольчатые кристаллы) производят реакции на бензойную кислоту (стр. 215) (неодовитые виды аконита не содержат бензойной кислоты). Реакция особенно применима к исследованию клубней.

НИКОТИН



Остаток по испарении хлороформенного извлечения осмоляется и приобретает характерный табачный запах.

Так как химические реакции, обычно описываемые в руководствах по судебной химии, не являются достаточно характерными¹, большое значение имеет фармакологическое испытание; желательно, чтобы это испытание производил специалист-фармаколог.

При фармакологическом испытании каплями раствора никотина смачивают синьку лягушки; при этом лягушка принимает характерный вид (рис. 41).

Микрорекристаллические реакции открытия никотина². Каплю маслянистого остатка по испарении хлороформенного извлечения из щелочного раствора помещают на предметное стекло и смешивают с каплей раствора иодида висмута в иодиде калия. При микроскопическом наблюдении видны кристаллические сростки темно-красного или темнооранжевого цвета, приближающегося к чер-

¹ Так, часто проводимая реакция — образование кристаллов Руссена (или мути при малых количествах никотина) при смешении эфирного раствора никотина с эфирным раствором иода — не получается при наступившем осмолении никотина.

² См. М. Д. Швайкова, Бюллетень по вопросам судебной медицины, № 1, июль 1939.

ному. Сростки по своей форме напоминают летающих птиц (рис. 42). Чувствительность реакции — 0,001 мг в пробе¹.

Токсикологическое значение. Острые и даже смертельные отравления табаком, его восток и т. п. неоднократно имели место. Еще чаще наблюдаются хронические отравления.

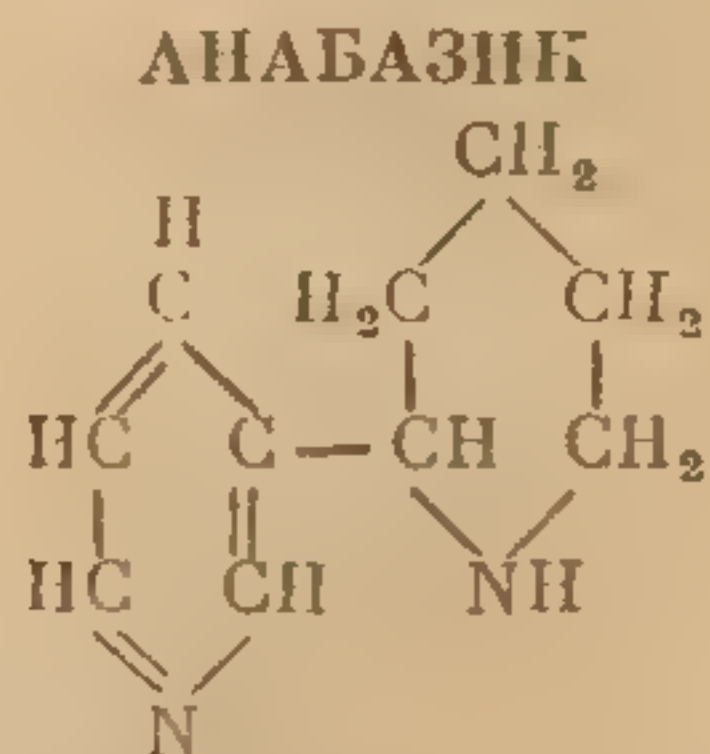
Последние могут встретиться как профессиональные на табачных фабриках с недостаточной вентиляцией.



Рис. 41. Лягушки, отравленные никотином.



Рис. 42. Кристаллы пикрамнической кислоты.



Микрорекристаллические реакции открытия². Каплю маслянистого остатка по испарении хлороформенного извлечения из щелочного раствора помещают на предметное стекло и смешивают с каплей раствора BiI_3 в KJ .

Тотчас же образуется аморфный осадок, переходящий через 2—3 минуты в кристаллический (иногда приходится ждать до 20 минут). Кристаллы красно-оранжевого цвета, собранные в более или менее сложные сростки (в зависимости от концентрации алкалоида) (рис. 43). Ближе к границе получаются отдельные

¹ Микрорекристаллическое открытие никотина. Ю. А. Горный, Фармация, № 2—3, 19, 1939.

² М. Д. Швайкова, Фармация и фармакология, № 3, 1938.

ромбические кристаллы. Алкалоиды — атропин, бруцин, гидрастинин, кодеин, морфин и никотин — дают кристаллические осадки иного вида.

Токсикологическое значение. Анабазин (алкалоид растения *Anabasis arphylla* из сем. *Chenopodiaceae*), представляющий собой

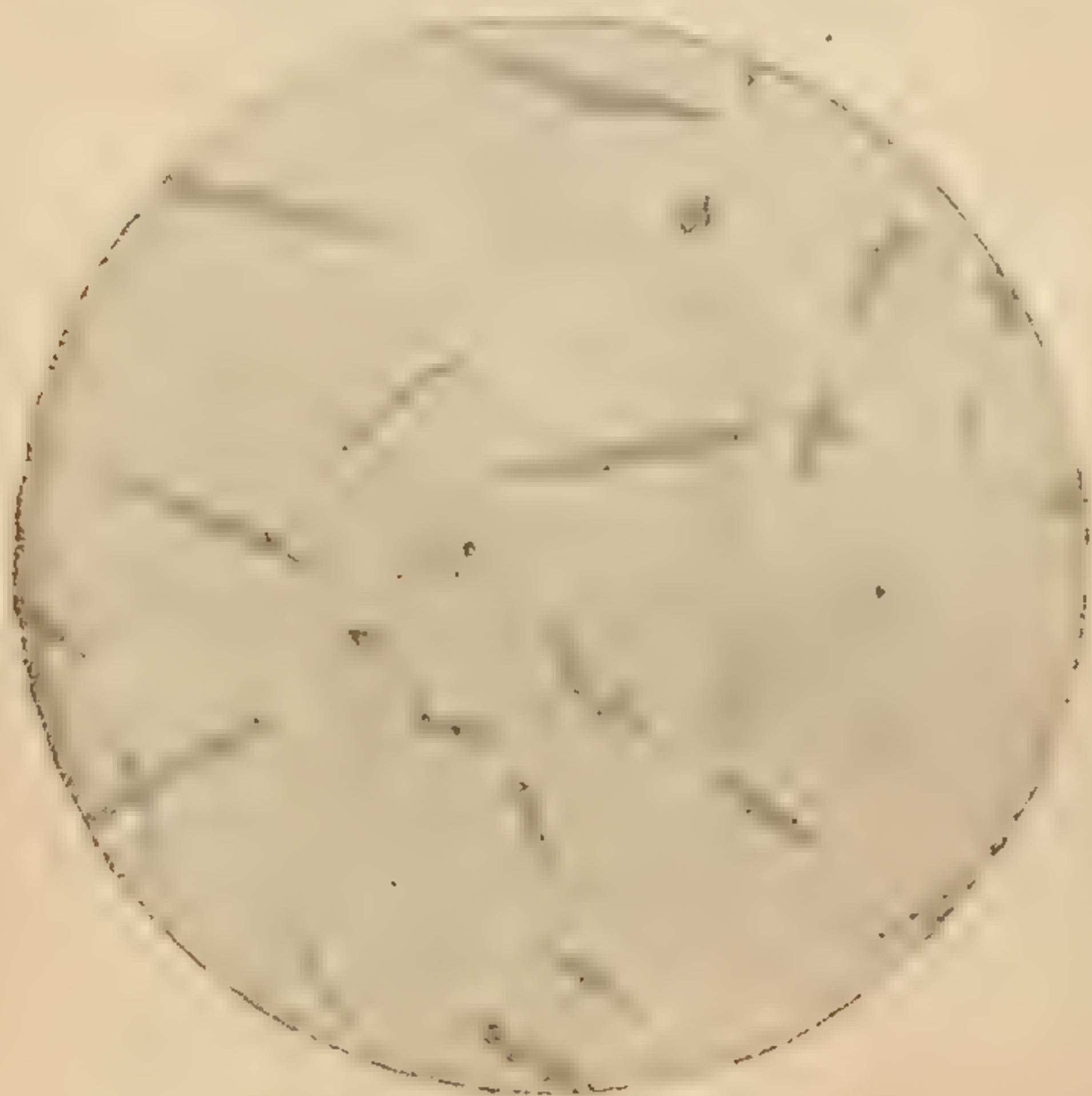
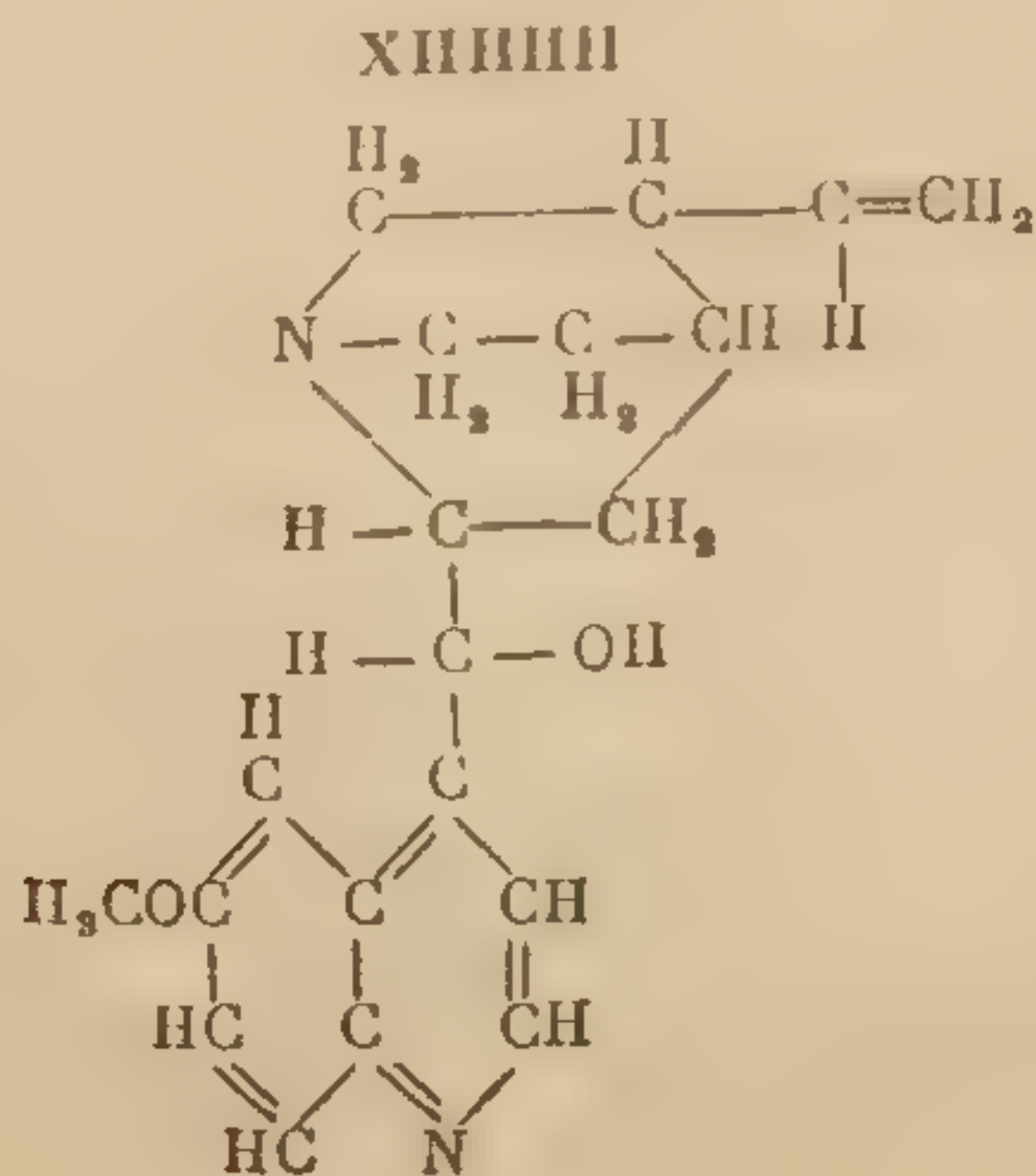


Рис. 43. Кристаллы анабазина с $\text{BiI}_3 \cdot \text{KJ}$.

α -пиперидил- β -пиридин (открыт акад. Ореховым), начал применяться для борьбы с вредителями садов. Небрежное отношение к этому ядовитому веществу уже дало случаи отравлений.



Хинин имеет небольшое значение в качестве яда¹, но, вследствие широкого применения, может встретиться судебному химику при исследовании на другие алкалоиды. Далее, судебно-медицинскими органами по тому или иному поводу может ставиться вопрос, не давался ли умершему хинин. Наконец, разные пилюли «красоты», «молодости», содержащие хинин, спринцевания с целью прерывания беременности (состоящие обычно из смеси крахмала и соли хинина) неоднократно являлись объектами судебно-химического исследования.

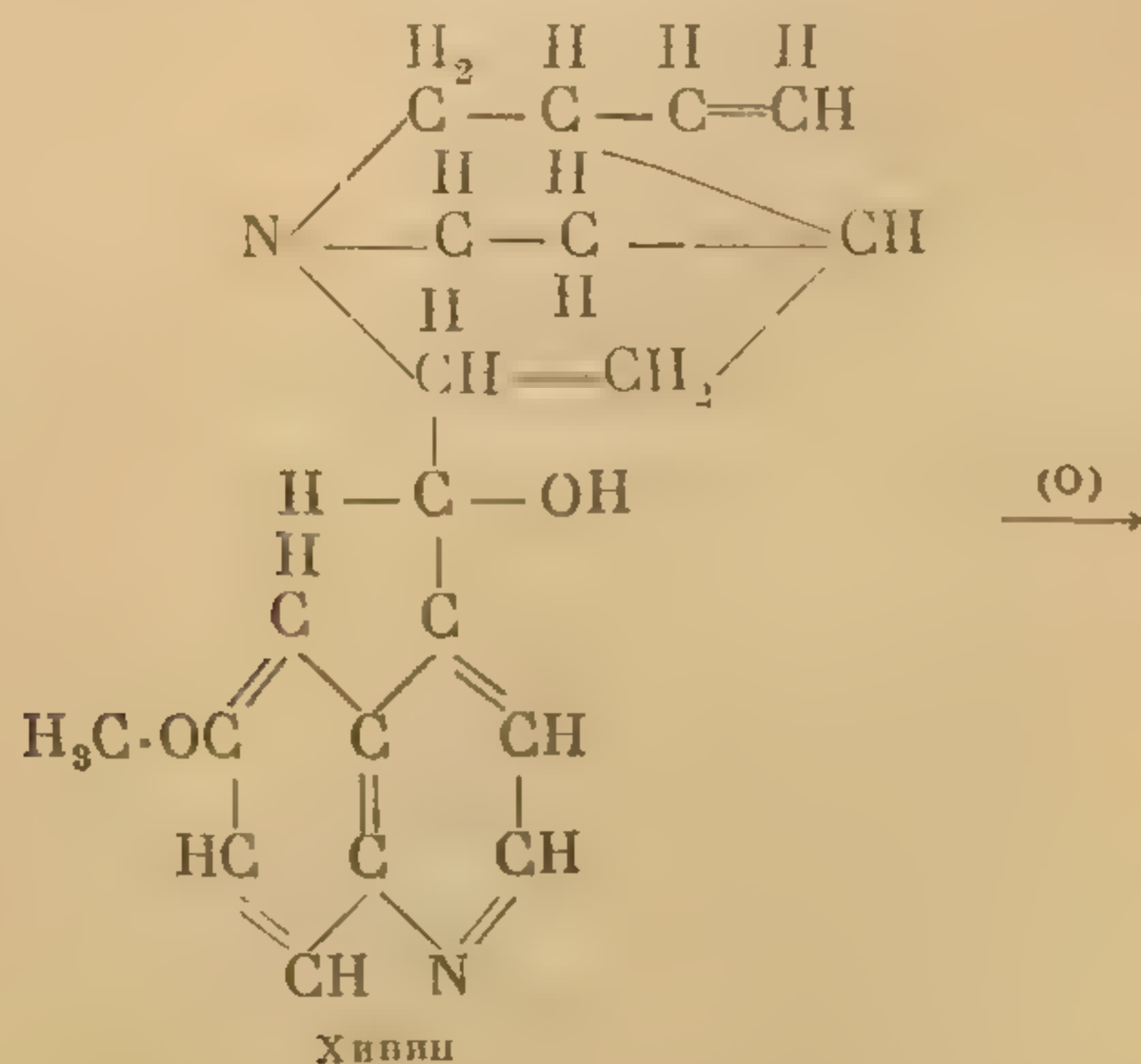
Реакции. 1. При растворении хинина в *разведенной* серной кислоте появляется *голубая флюоресценция* (0,01 мг в 1 мл дает заметную флюоресценцию).

2. Реакция образования *эритрохирина*. Слабо подкисленный раствор хинина смешивают с *одной* каплей бромной воды, *одной* каплей 10% раствора железистосинеродистого калия $[K_2Fe(CN)_6]$ и водным аммиаком (10%). Затем взбалтывают с хлороформом. Последний окрашивается в розовый или красный цвет.

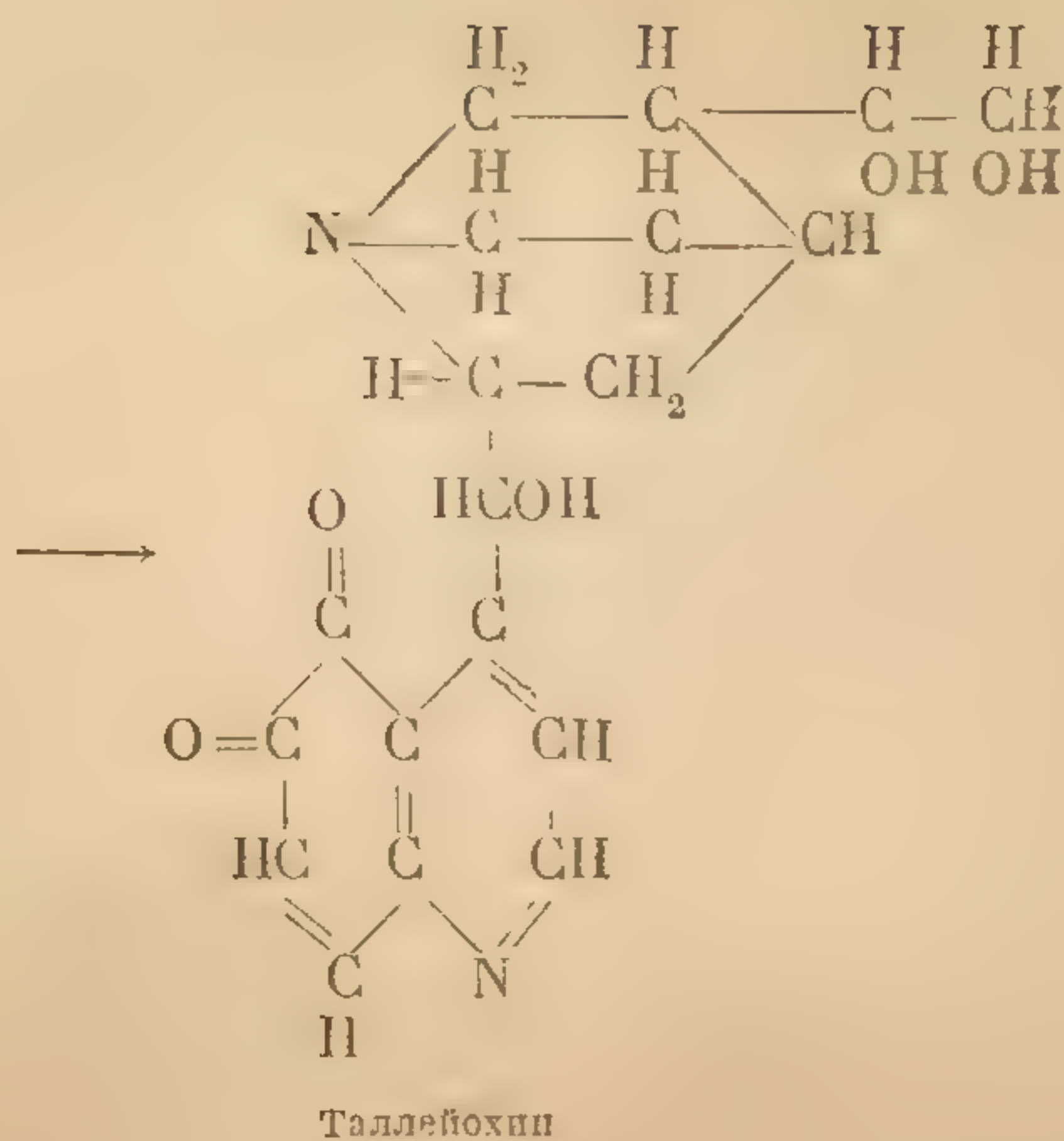
Реакция отличается большой чувствительностью: 0,01 мг в 1 мл дает красно-фиолетовое окрашивание.

3. Реакция образования *таллейохина*. К раствору хинина прибавляют бромной воды, затем тотчас же прибавляют водного аммиака: получается *яркозеленое* окрашивание, которое при *нейтральной* реакции становится *синим*, а при добавлении кислоты — *фиолетовым* или *красным*.

Зеленое вещество извлекается хлороформом.



¹ Gadamer (Lehrbuch d. chem. Toxikologie) упоминает об отравлении хинином со смертельным исходом.



Реакция удается не всегда. Недостаток брома и избыток его понижают чувствительность реакции.

4. Флюоресцентный метод открытия хинина^{1,2}. Остаток в чашке растворяют в 4—5 мл 0,1 н. H_2SO_4 . При наблюдении в ультрафиолетовых лучах раствор флюоресцирует ярким голубым светом. Чувствительность реакции при визуальном наблюдении $8,4 \cdot 10^{-9}$ г/мл сульфата хинина. При добавлении к кислому раствору по каплям 0,1 н. щелочи интенсивность голубого свечения ослабевает и при pH около 9 появляется флюоресценция голубого цвета. Этот переход объясняется тем, что хинин как двухосновное основание имеет в растворе два иона, флюоресцирующие различно: голубой цвет флюоресценции принадлежит положительно двухзарядному иону хинина, а фиолетовый цвет — однозарядному иону. Никакой другой реакцией, кроме флюоресцентной, обнаружить этот переход так наглядно при изменении pH раствора не удастся.

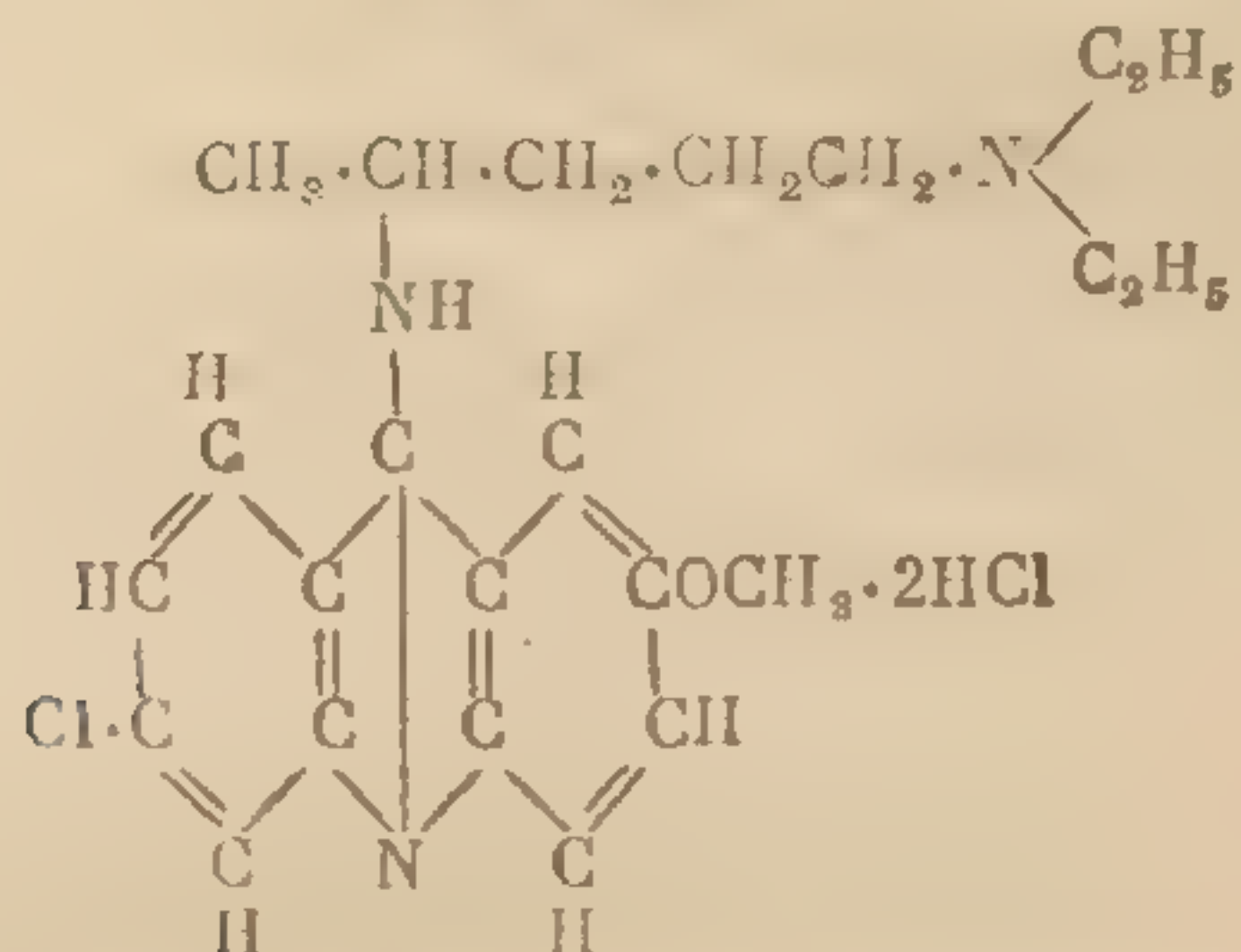
К раствору сульфата хинина приливают по каплям бромную воду (насыщенный раствор разбавляют 1 : 10) до полного гашения голубого свечения, а затем прибавляют 25% раствор NH_3 до щелочной реакции на лакмус — возникает желто-зеленое свечение, принадлежащее одному из продуктов окисления хинина. Чувствительность реакции — $1 \cdot 10^{-8}$ г/мл сульфата хинина. При извлечении хинина из мочи и трупного материала происходят значительные потери алкалоида.

¹ А. И. Костякова, Журнал аналитической химии, т. II, в. 1, 1947.

² О флюоресцентном методе анализа см. М. А. Константинова-Шлезингер, Люминесцентный анализ, 1948.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА ОСНОВНОГО ХАРАКТЕРА

АКРИХИН



2-оксиметил-6-хлор-9 (ω-диэтиламино-α-метилбутиламино)-акридин

Из синтетических антималярийных средств широкое применение получил акрихин (на Западе «атебрин»). Являясь в высшей степени сильнодействующим средством, акрихин уже был в руках преступников средством для отравления. Поэтому большое значение имеют способы его открытия, разработанные лишь сравнительно недавно.

Реакции. 1. Акрихин (основание при извлечении из щелочного раствора) нерастворим в воде, но легко растворяется при добавлении разведенной соляной кислоты. Получается *зеленовато-желтый* флюоресцирующий раствор.

2. При добавлении едкого натра из солянокислого раствора выделяется осадок.

3. Солянокислый раствор дает общие реакции на «алкалоиды».

Микрохимическое открытие¹. При взаимодействии раствора акрихина с фосфорномолибденовой кислотой, а также с фосфоровольфрамовой кислотой тотчас же появляется муть, а затем очень быстро обильный аморфный осадок, который через 2—3 минуты переходит в кристаллический. *Игольчатые и волосовидные кристаллы зеленовато-желтого цвета* образуют сферические сростки, располагающиеся главным образом по краям капли. Реакция прекрасно выходит при содержании 0,5—0,1 мг акрихина в капле раствора.

Еще более чувствительным реактивом на акрихин является 10% раствор иодида калия. С растворами иодида калия растворы акрихина дают тотчас же аморфные осадки, которые в течение нескольких секунд переходят в кристаллические. Величина кристаллов иногда недостаточна, и тогда наблюдение приходится производить по истечении некоторого промежутка времени (20—30 минут). Осадок, получающийся при взаимодействии

¹ М. Д. Швайкова, Микрохимическое открытие акрихина (кафедра судебной химии Московского фармацевтического института), Фармация, 1939.

растворов акрихина и подида калия, представляет собой сростки из пластинчатых кристаллов светложелтого цвета в виде розеток различной сложности. В зависимости от количества акрихина в капле раствора иногда все поле зрения бывает усеяно не сростками, а отдельными кристаллами или очень несложными сростками. Кристаллы очень характерны для акрихина. Чувствительность реакции — 0,008 мг (8 γ) в капле раствора.

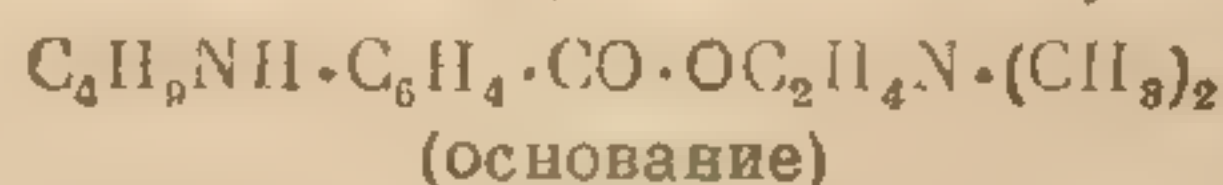
Флюоресцентный метод открытия акрихина¹. Флюоресценция водных растворов акрихина и риванола очень близка по цвету, но при крайних значениях pH (pH=13 и pH=1) цвет флюоресценции растворов различен. Это различие в цвете флюоресценции кислых и щелочных растворов акрихина и риванола можно использовать для их идентификации.

Остаток в чашке растворяют в 5—6 мл 0,1 н. H_2SO_4 .

Раствор акрихина флюоресцирует желтовато-зеленым светом. Половину раствора переливают в пробирку и подщелачивают. Щелочный раствор акрихина (предполагаются концентрации $1 \cdot 10^{-5}$ — 10^{-7} г/мл, в которых осадок не выпадает) флюоресцирует ярким зеленовато-желтым светом. Чувствительность реакции — $1 \cdot 10^{-9}$ г/мл акрихина.

Кислый раствор риванола флюоресцирует ярким зеленовато-желтым светом. Чувствительность реакции — $1 \cdot 10^{10}$ г/мл риванола. Половину раствора переливают в пробирку и подщелачивают. Щелочный раствор риванола флюоресцирует желтовато-зеленым светом. Чувствительность — $1 \cdot 10^{-9}$ г/мл.

ДИКАИН (ПАНТОКАИН)



Применяется в виде хлористоводородной соли. Температура плавления 146—150°.

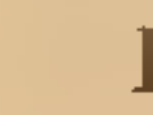
Были неоднократные случаи смешения новокаина $NH_2C_6H_4CO \cdot OC_2H_4 \cdot N(C_2H_5)_2 \cdot HCl$ с дикаином, много более токсичным, чем новокаин, что вело к смертельным отравлениям. Отличием от новокаина могло бы быть наличие в новокаине первичной аминогруппы в бензольном кольце, что дает реакцию образования азокраски, чего не может быть у дикаина при его вторичной аминогруппе (в дикаине в аминогруппу введен бутыл), но оказалось, что дикаин, производимый в СССР, образует азокраску благодаря незначительному «бутилированию» аминогруппы. Реакцией образования азокраски у нас нельзя пользоваться для отличия дикаина от новокаина и нужно пользоваться другими реакциями.

Реакции. 1. При взаимодействии растворов дикаина с насыщенным раствором (30%) нитрита натрия образуется кристалличе-

¹ А. И. Костякова, Ж. А. Х., т. VI, в. 4, 1951.

рас
ной
окр

IIII
 IIII
 IIII
 IIII



C

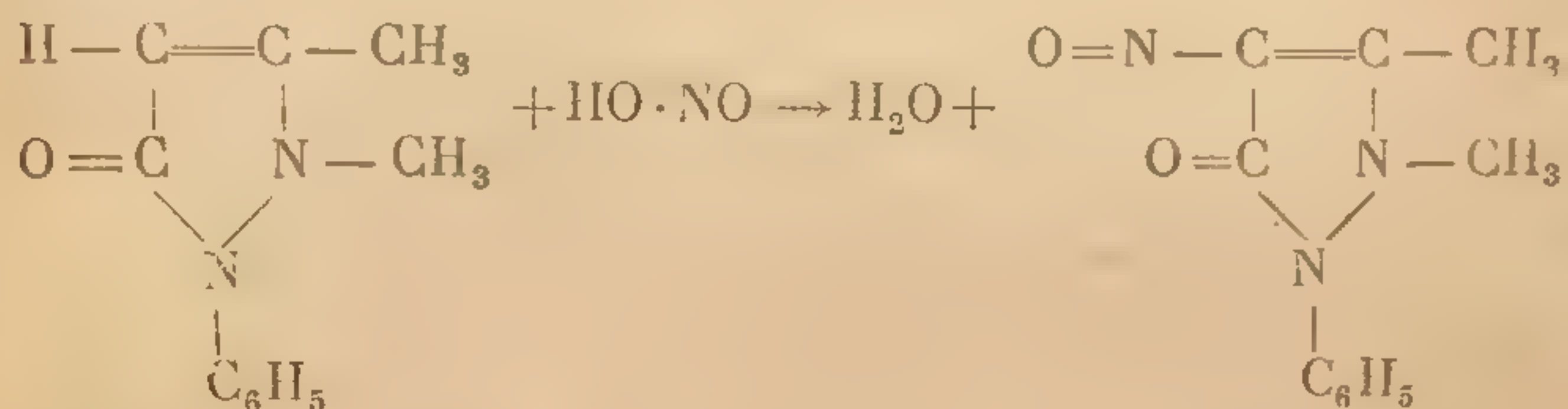
пр
км
пн
ед

организма наблюдались смертельные отравления при приеме врачебных доз (в 1 г).

Некоторая часть антипирина извлекается уже из кислого раствора, главная же часть, наряду с алкалоидами, из подщелочной жидкости переходит в хлороформ.

Реакции. 1. Хлорное железо (FeCl_3) дает кровавокрасное окрашивание.

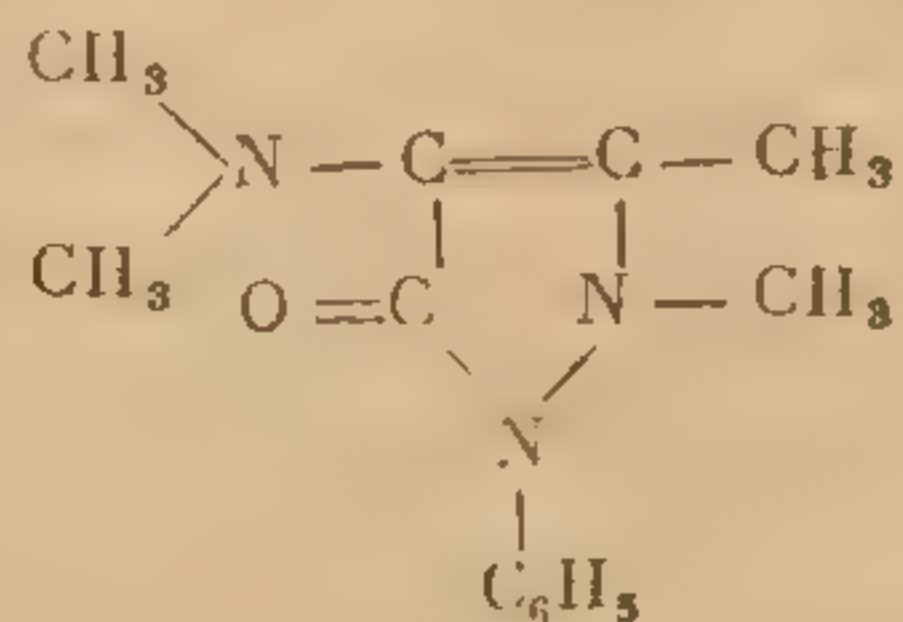
2. Раствор антипирина, подкисленный разведенной серной кислотой, при добавлении нескольких капель раствора нитрита натрия (NaNO_2) принимает зеленое окрашивание (нитрозоантипирин)¹, а при больших выпадает зеленый осадок нитрозоантипирина.



Для количественного определения антипирина в жидкости прибавляют определенное количество 0,02 н. раствора пикриновой кислоты, отфильтровывают осадок пикрата антипирина и избыток пикриновой кислоты определяют титрованием 0,01 н. раствором едкого натра (индикатор — фенолфталеин).

ПИРАМИДОН

4-ДИМЕТИЛ-АМИНО-АНТИПИРИН;



Пирамидон плавится при 108° . Растворим в 30 частях холодной воды с образованием раствора щелочной реакции.

Пирамидон нашел себе еще более широкое применение, чем антипирин, часто уже не по врачебному назначению, а по желанию самих больных.

Такое применение давало случаи отравлений.

¹ Зеленое окрашивание дает и азотная кислота, содержащая окислы азота (постоявшая на свету).

Реакции. 1. Прибавление к части раствора хлорного железа (в малом количестве) вызывает появление фиолетового окрашивания, исчезающего от избытка реактива (окисление).

2. К части раствора прибавляют небольшое количество нитрита натрия и подкисляют разведенной серной кислотой: фиолетовое окрашивание, исчезающее от избытка реактива (окисление).

3. Часть раствора нагревают с нитратом серебра: фиолетовое окрашивание и затем может наблюдаться выпадение серого осадка металлического серебра.

железа
краси-
пирита
петовое
е).
петовое
осадка

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ВОДОЙ. ОТКРЫТИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ, ЕДКИХ ЩЕЛОЧЕЙ¹ И ЩЕЛОЧНЫХ СОЛЕЙ ЯДОВИТЫХ КИСЛОТ

Исследование на названные выше вещества производится тогда, когда предварительные испытания (например, указания на присутствие минеральных кислот или едких щелочей) дают для этого основания или препроводительное отношение указывает на возможность отравления перечисленными веществами. В случае перехода едких щелочей в углекислые, а свободных минеральных кислот в их соли делается невозможным их открытие, так как углекислые щелочи и соли минеральных кислот (хлористоводородной, серной и т. д.) являются составными частями организмов.

Объектами исследования на наличие этой группы веществ являются: содержимое желудка, рвотные массы, остатки пищи и пр. При исследовании на соли «ядовитых» кислот к перечисленным объектам следует отнести также и печень.

Исследуемый объект смешивается с *небольшим* количеством дистиллированной воды до образования густой жидкости (способной, однако, фильтроваться), и смесь профильтровывают. Для быстроты фильтрования, что является весьма важным, удобно применять воронку с пористым дном и водоструйным насосом. Фильтрат применяется далее для исследования.

При исследовании на растворимые в воде соли удобно для отделения белковых веществ подвергнуть смесь (даже до фильтрования) диализу².

Простейшим диализатором является стакан с отрезанным дном. Верх стакана закрывается пергаментной бумагой. Стакан перевертывают и в него наливают исследуемый фильтрат (или смесь объекта с водой до фильтрования). Далее такой диализатор опускают в более широкий стакан (или кристаллизатор) с дистиллированной водой. Уровень жидкости в обоих стаканах должен

¹ Исследование на углекислые щелочи различного рода объектов (не внутренних органов), например, корма для птиц, остатков напитков и т. д., может быть вызвано обстоятельствами дела и запросами судебных органов: оно производится по общему ходу качественного анализа.

² Свободная кремнефтористоводородная кислота (H_2SiF_6) недиализуется.

быть одинаковым. Спустя 4—6 часов жидкость в наружном стакане вновь заменяют дистиллированной водой. Операцию повторяют несколько раз.

Затем слитые вместе диализаты выпаривают на водяной бане до 5—10 мл и исследуют на рассматриваемые ниже соли «ядовитых» кислот.

МИНЕРАЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ

Общие указания на возможность присутствия минеральных кислот даны при описании предварительных испытаний.

1. Посинение красной бумажки *конго* (реакцию удобнее вести на белой фарфоровой пластинке или в фарфоровой чашке. Необходимо также сравнивать с бумажкой *конго*, смоченной водой).

2. Покраснение жидкости от капли *тропеолина*.

3. Покраснение от *диметиламиноазобензола*.

4. Позеленение (или при больших концентрациях кислоты пожелтение) *метилвиолета*.

Эти испытания и ведут к необходимости исследования на отдельные кислоты. Сущность исследования на отдельные кислоты заключается не в открытии *аниона* кислот (например, $\overline{\text{SO}}_4$), так как эти ионы являются нормальной составной частью организмов, а в нахождении их в связи с *ионами водорода*, т. е. в открытии *свободных кислот*, что может быть осуществлено лишь перегонкой их. Ввиду того что некоторые из кислот (например, H_2SO_4) перегоняются при очень высокой температуре, часто применяется их *восстановление* в более летучие соединения. Так, серная кислота переводится в сернистую ($\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$) летучую в виде ангидрида — SO_2 , азотная кислота — в окислы азота.

Необходимо отметить, что при наличии *свободной серной кислоты* при простой перегонке, вследствие постоянного присутствия хлоридов, перегоняется хлористый водород: $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HCl} + \text{NaHSO}_4$. Поэтому при исследовании мы начинаем с открытия серной кислоты, восстанавливая ее в летучий сернистый ангидрид (SO_2).

СЕРНАЯ КИСЛОТА

Реакции. 1. Характерным признаком концентрированной серной кислоты является обугливание углеводов.

2. Прибавление к кислой жидкости соли бария дает *обильный осадок* сульфата бария. Это показывает на наличие иона сульфата ($\overline{\text{SO}}_4$), но не доказывает наличия свободной H_2SO_4 .

3. Жидкость помещают в соответствующего размера колбу, прибавляют медных опилок, плотно соединяют изогнутой трубкой с холодильником, снабженным аллонжем. Конец аллонжа опускают в раствор пода в присутствии концентрированного раствора нитрата калия. Колбу нагревают на бане с «цилиндровым» маслом до температуры, при которой начинается реакция меди с кисло-

той, что будет заметно по поглощению иода в приемнике. Когда цвет раствора иода побледнеет (начало обесцвечивания), добавляют новый раствор иода. Когда раствор иода перестанет изменяться в цвете, не прекращая нагревания, отнимают приемник, подкисляют жидкость разведенной соляной кислотой, нагревают до удаления иода и прибавляют хлорида бария: выпадение осадка (BaSO_4) укажет на наличие серной кислоты:

- 1) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Cu} \rightarrow \text{CuO} + \text{H}_2\text{SO}_3$,
- 2) $\text{CuO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$,
- 3) $\text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$,
- 4) $\text{J}_2 + \text{H} - \text{O} - \text{H} \rightarrow \text{JH} + \text{J} - \text{O} - \text{H}$,
- 5) $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$,
- 6) $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{J} - \text{O} - \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HJ}$.

Количественное определение. Определенную часть водного извлечения титруют 0,1 н. раствором едкого натра с индикатором — метиловым оранжевым, изменяющим цвет только в присутствии *сильных* (минеральных) кислот.

Далее в определенной части извлечения определяют количество иона сульфата путем осаждения его в виде BaSO_4 .

Найденные количества H_2SO_4 сопоставляют.

Токсикологическое значение. Вследствие широкого применения серной кислоты в промышленности и даже в домашнем обиходе¹ сравнительно часто наблюдаются самоотравления ею и неумышленные отравления вследствие смешения бутылок с серной кислотой с бутылками вина и т. д. Иногда случайные (неумышленные) отравления связаны с преступной небрежностью: серная кислота, например, из оконных стаканов выливается в бутылки из-под вина (с винными этикетками).

Злоумышленное обливание серной кислотой делает необходимым исследование разрушенной одежды, белья и пятен на них.

Серная кислота может вызвать и профессиональные отравления².

Пары серной кислоты содержатся в воздухе помещений, где ее производят, и там, где ее нагревают до температуры выделения серного ангидрида, дающего с влагой воздуха пары серной кислоты.

Количественное определение паров серной кислоты в воздухе

См. Совместное определение H_2SO_4 и SO_2 в воздухе, стр. 326.

¹ Помещение стаканов с серной кислотой между рамами в окнах для поглощения влаги.

² К. В. Леман (Краткий учебник профессиональной гигиены, 170, 1923) указывает, что при зарядке аккумуляторов в воздухе находится значительное количество разведенной H_2SO_4 в виде мельчайшей пыли.

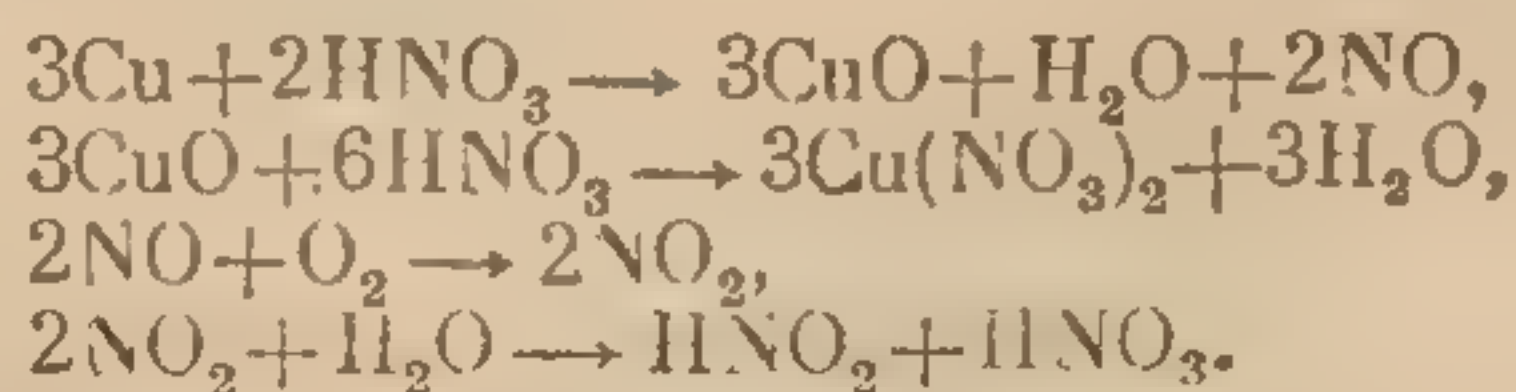
АЗОТНАЯ КИСЛОТА

Реакции. 1. Свободная азотная кислота при достаточной концентрации фиксируется на белковых объектах, окрашивая их в *желтый* цвет, переходящий от аммиака в *оранжевый* (*ксанто-протеиновая реакция*).

2. Часть испытуемой жидкости выпаривают досуха с *шерстяными тканями*: при этом шерсть (белковое вещество) окрашивается в желтый цвет, переходящий от аммиака в оранжевый (*свободная HNO₃*). Кроме HNO₃, окрашивает шерсть в желтый цвет и пикриновая кислота. Отличием последней служит окрашивание в желтый цвет самой жидкости и окрашивание шерсти разведенными растворами.

3. Каплю испытуемой жидкости смешивают с 2—3 каплями раствора дифениламина в концентрированной серной кислоте: синее окрашивание. Такое же окрашивание дают соли азотной и азотистой кислот, а также и другие окислители.

4. В колбу, соединенную с холодильником и трубкой, доходящей до дна колбы, для пропуска воздуха помещают испытуемую жидкость и *медные опилки*. Концы холодильника опускают в колбочку с водой. Колбу нагревают в бане с «цилиндровым» маслом, выпаривая жидкость *почти досуха*. При достаточной концентрации азотной кислоты начинается восстановление ее медью, в *окись азота* (NO), которая с воздухом дает двуокись азота (NO₂), образующую *оранжевые* пары. Последняя, растворяясь в воде, дает азотную и азотистую кислоты, которые и открываются вышеприведенными реакциями.



Количественное определение см. стр. 285.

Токсикологическое значение. Азотная кислота («крепкая водка»), имеющая техническое применение и являющаяся доступной и знакомой широким слоям населения, иногда служила орудием самоотравлений и даже отравлений¹.

Отмечались случаи отравления и селитрами² (главным образом, KNO₃ и NaNO₃) при смешении их с другими солями³. При широ-

¹ Старинное лекарство знахарок при сифилисе представляло раствор ртути в азотной кислоте, смешанной затем с водкой (что вело к образованию гремучей ртути). В часто наблюдавшихся смертельных отравлениях, наряду со ртутью, принимала участие и азотная кислота.

² Из нитратов в организме образуются более ядовитые нитриты, например, NaNO₃ → NaNO₂ (А. Степанов, К вопросу о разложении подлистого калия в организме в зависимости от нахождения в нем нитратов, 31—44 и 60, 63, 1901).

³ Гадамер (Lehrbuch der chem. Toxikologie 100, 1924) считает, что ядовитые дозы около 5 г. Приемы в 9 г могут быть смертельными.

ком распространении нитратов в природе и пище¹ нахождение их может иметь значение только при больших количествах.

Азотная кислота имеет значение профессионального яда (вследствие образования окислов азота) при изготовлении ее и вследствие широкого применения для растворения и травления металлов, при нитровании органических соединений и т. д.².

Определение окислов азота в воздухе³

Окислы азота NO_2 и N_2O_4 при поглощении водой или щелочью образуют равные количества HNO_3 и HNO_2 :



Отбор пробы воздуха. Поглощение окислов азота из воздуха производится в эвакуированные бутылки. Пробка бутылки открывается в месте отбора пробы.

В тех случаях, когда изучаемый производственный процесс непрерывен в течение достаточного времени, отбор пробы можно производить путем обычного 6—10-кратного обмена воздуха бутылки (при помощи аспиратора).

Анализ проб. Проба воздуха, отобранная в эвакуированную бутылку, оставляется на сутки для полного окисления окиси азота в двуокись. Через сутки в бутылку быстро вводят пипеткой 15 мл 0,05 н. раствора едкого натра или кали и осторожно обмывают стенки введенным раствором. Бутылку оставляют на 2—3 часа для полного поглощения двуокиси азота в щелочь, время от времени встряхивая бутылку и ополаскивая стенки ее поглотительным раствором. По истечении 2—3 часов бутылку вновь встряхивают и переводят раствор в небольшую колбу.

Для анализа в колориметрическую пробирку берут 5 мл исследуемого раствора.

Приготовление стандартной шкалы. Одновременно с пробами подготавливается стандартная шкала. Для этого в ряд колориметрических пробирок вносят 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9 мл стандартного раствора (готовится из NaNO_2) с содержанием в 1 мл 0,001 мг NO_2 , что соответствует 0,0001; 0,0003; 0,0005; 0,0007; 0,0009 мг NO_2 в следующих интервалах: 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6 мл, что соответствует 0,001; 0,002; 0,003; 0,004; 0,005; 0,006 и т. д. миллиграммов NO_2 .

Общий объем доводят до 5 мл 0,05 н. раствором щелочи.

Колориметрирование. Во все пробирки анализируемых проб и стандартной шкалы прибавляют по 1 мл реактива Грисса (стр. 293) и через 15—20 минут производят сравнение окрасок со стандартной шкалой на белом фоне.

¹ Калиевая селитра (KNO_3) применяется при солке мяса; в обычно употребляемых количествах не оказывает вредного влияния.

² В воздухе рабочих помещений могут находиться, наряду с парами азотной кислоты, окислы азота ($\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2$).

³ Описание принадлежит О. Д. Хализовой.

Расчет анализа. Количество окислов азота (двуокиси), выраженное в миллиграммах в 1 л воздуха, рассчитывается по следующей формуле: $\frac{2 \cdot a \cdot e}{b \cdot v_0}$,

где a — количество миллиграммов двуокиси азота, содержащееся в пробирке стандартной шкалы, интенсивность окраски которой подходит к исследуемой пробе;

b — количество миллилитров исследуемого вещества, взятого для анализа;

e — общий объем исследуемого раствора;

2 — коэффициент пересчета на общее количество окислов азота, так как по уравнению реакции определяется только одна часть NO_2 ;

v_0 — количество воздуха, взятого для анализа в литрах, приведенное к нормальным условиям.

Объем воздуха приводится к нормальным условиям по описанному на стр. 309.

Специфичность метода. Метод не специфичен: определению мешают другие окислители.

СОЛЯНАЯ КИСЛОТА

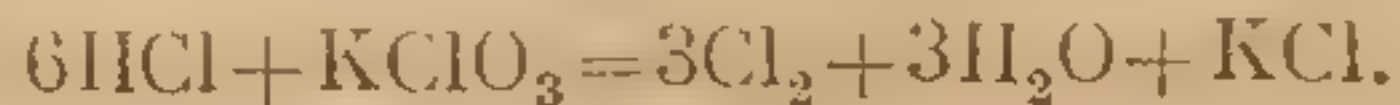
Реакции. 1. Открытие иона хлора нитратом серебра (обильное образование хлорида серебра) при наличии минеральной кислоты делает необходимым испытание на свободную соляную кислоту¹.

2. Часть водного извлечения помещают в колбу, соединенную с нисходящим холодильником и приемником. Колбу нагревают (лучше на бане с «цилиндровым» маслом). Из раствора соляной кислоты сначала гонится вода; когда содержание HCl дойдет до 10%, начинает гнаться соляная кислота, поэтому жидкость должна быть выпарена досуха.

В дистилляте открывают соляную кислоту:

а) при помощи нитрата серебра (открытие в дистилляте ионов хлора);

б) по выделению хлора при нагревании с хлоратом калия:



Количественное определение². Определенную часть водного извлечения подвергают перегонке, как выше описано, досуха. В дистилляте определяют количество HCl (ионов хлора) титро-

¹ Вследствие возможности образования соляной кислоты из хлоридов (NaCl) при наличии свободной H_2SO_4 ($\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{HCl}$) сначала необходимо произвести испытание на серную кислоту, а затем на соляную (что и приводится в нашей книге.)

² Количественное определение HCl важно, чтобы судить, имеется ли в данном случае (например, в рвотных массах) введенная кислота, а не соляная кислота желудочного сока (0,1—0,2%). Последняя обыкновенно в содержимом желудка трупа уже нейтрализована.

ванием по Фольгарду или весовым путем, взвешивая хлорид серебра¹. При наличии в объекте сероводорода хлорид серебра, собранный на фильтре, растворяют в водном аммиаке и снова осаждают при подкислении азотной кислотой и определяют.

Токсикологическое значение. Применение соляной кислоты в технике делает возможными случаи умышленных отравлений и самоотравлений².

Нейтрализация соляной кислоты при борьбе организма с введенным ядом, затем в трупе часто ведет к уничтожению свободной кислоты и делает невозможным решение вопроса о введении ее в организм.

Вследствие присутствия мышьяка в технических кислотах, особенно в соляной кислоте, при открытии соляной кислоты всегда обнаруживаются большие или меньшие количества мышьяка.

Пары хлористого водорода в воздухе рабочих помещений могут вызвать профессиональные отравления.

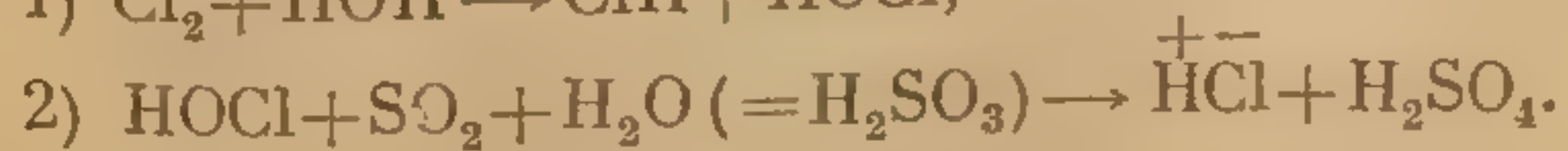
Открытие и количественное определение хлористого водорода в воздухе. 25—50 л воздуха медленно протягивают (так, чтобы можно было считать пузырьки) при помощи аспиратора (стр. 308) через два-три поглотителя (стр. 306) с водой. По окончании операции жидкость из промывных склянок, имеющую кислую реакцию, сливают вместе, склянки обмывают и определяют общее количество HCl *нефелометрически* (стр. 332).

Присутствие в воздухе пыли и других загрязнений, нерастворимых в воде, мешает определению. Особенно затрудняется точное пользование нефелометром. В этих случаях фильтрование пробы иногда достигает цели.

Необходимо проделать слепой опыт с испытуемой жидкостью, но без добавления реактива (AgNO₃.) Определение HCl при совместном присутствии со свободным хлором — см. определение последнего (стр. 335).

Необходимо отметить, что присутствие в воздухе *окисляющих* веществ (что имеет место в воздухе городов и фабричных помещений), прежде всего сернистого ангидрида, распространяемого дымом, ведет к гидролизу свободного хлора, что повышает количество иона Cl⁻ (хлористого водорода).

Такой гидролиз имеет место при повышении концентрации реагирующих компонентов в поглотителях с водой:



¹ Ф. П. Тредвелл, Количественный анализ.

² Наблюдались случаи нахождения в рвотных массах, наряду с хлористым водородом, цинка, что послужило указанием на употребление соляной кислоты после травления ею цинка.

В этих случаях необходимо определить количество SO_2 в воздухе и вычесть из найденного количества йода хлора (хлористого водорода) количество, эквивалентное найденному количеству SO_2 ($\text{SO}_2 + 2\text{HCl}$).

В более ответственных случаях может быть поставлен вопрос об определении окисляемости воздуха (при помощи гипохлорита NaOCl) и, таким образом, определение количества HCl , получающегося гидролизом хлора в присутствии органических веществ.

ЕДКИЕ ЩЕЛОЧИ

Для определения наличия едких щелочей (при щелочной реакции на лакмус) к вытяжке прибавляют несколько капель фенолфталеина, а затем избыток хлорида бария: сохранение розовой окраски наблюдается в присутствии едких щелочей — NaOH , KOH , NH_4OH и т. д. (см. Предварительные испытания). Необходимо предварительно убедиться, что посуда (пробирки) не сообщает дистиллированной воде щелочной реакции вследствие извлечения из стекла едких щелочей.

АММИАК

Предварительная проба на аммиак: посинение красной лакмусовой бумажки от паров вытяжки и является основным испытанием.

Вытяжку помещают в колбу с пробкой, к нижней поверхности которой прикреплены три бумажки: красная лакмусовая бумажка, бумажка смоченная раствором сульфата меди¹, и бумажка, смоченная щелочным раствором ацетата свинца, для чего к раствору ацетата свинца прибавляют едкого натра до растворения образующегося осадка. Жидкостью смачивают полоски фильтровальной бумаги и высушивают. Посинение двух первых бумажек укажет на аммиак. Почервление свинцовой бумажки укажет на наличие сероводорода и, следовательно, на процесс гниения; последнее делает уже невозможным открытие введенного аммиака. Образование аммиака может происходить также при наличии едких щелочей (как NaOH , KOH), выделяющих аммиак из его солей и белковых тел.

Токсикологическое значение. Вследствие широкого применения водного аммиака (напатырного спирта) в жизни иногда наблюдаются случаи самоотравлений и ошибочных смешений; но обстоятельства дела обыкновенно бывают настолько ясны не только для врача, но и для представителей следствия, что не возникает и вопроса о химическом исследовании.

¹ Берется разведенный раствор, имеющий лишь слабую окраску, которая от аммиака делается интенсивно синей:



На
аммиа
ком,
ние а
ничес

От
Разве
маже
служ
пень
личес

Дл
медле
при п
творо
Дл

О
делен
щело

Д
сравн
кали
ствен
явля

То
равл
прим

Р
отра
шен
пост

У
логи
ствен
фтор
неко
кисл
бор
пита

Наблюдались случаи отравлений при вдыхании газообразного аммиака, что имело место при разрыве баллонов с жидким аммиаком, а также на заводах светильного газа. Постоянное нахождение аммиака в воздухе рабочих помещений может повести к хроническим профессиональным отравлениям.

Открытие и количественное определение аммиака в воздухе. Развешивание в помещении красных лакмусовых бумажек и бумажек, смоченных разведенным раствором сульфата меди, может служить для определения присутствия аммиака, а скорость и степень их изменения могут дать некоторое представление о его количестве.

Для количественного определения необходимый объем воздуха медленно протягивается (так, чтобы можно было считать пузырьки) при помощи аспираторов через поглотители (стр. 306) с 0,1 н. раствором серной кислоты.

Далее определяют количество аммиака.

ЕДКИЙ НАТР И ЕДКОЕ КАЛИ (NaOH и KOH), ЕДКАЯ ИЗВЕСТИЬ [$\text{Ca}(\text{OH})_2$]

О количестве едкой щелочи дает указание титрование определенной части водной вытяжки объекта по осаждению углекислых щелочей хлоридом бария.

Для решения вопроса о характере катиона (Na , K или Ca) сравнивают количества выпавших осадков от пироксалиновой кислоты, виннокаменной кислоты и оксалата аммония. Количественное исследование затрудняется тем, что ионы этих металлов являются составными частями организма.

Токсикологическое значение. На первом месте по частоте отравлений стоит едкий натр (каустическая сода), имеющий широкое применение в технике.

Раствор едкого натра (щелок) неоднократно служил причиной отравлений. Отравления едким кали встречаются редко. Негашенная (CaO) и гашеная известь $\text{Ca}(\text{OH})_2$, несмотря на доступность, повидимому, редко фигурирует в качестве яда.

ЩЕЛОЧНЫЕ СОЛИ «ЯДОВИТЫХ» КИСЛОТ

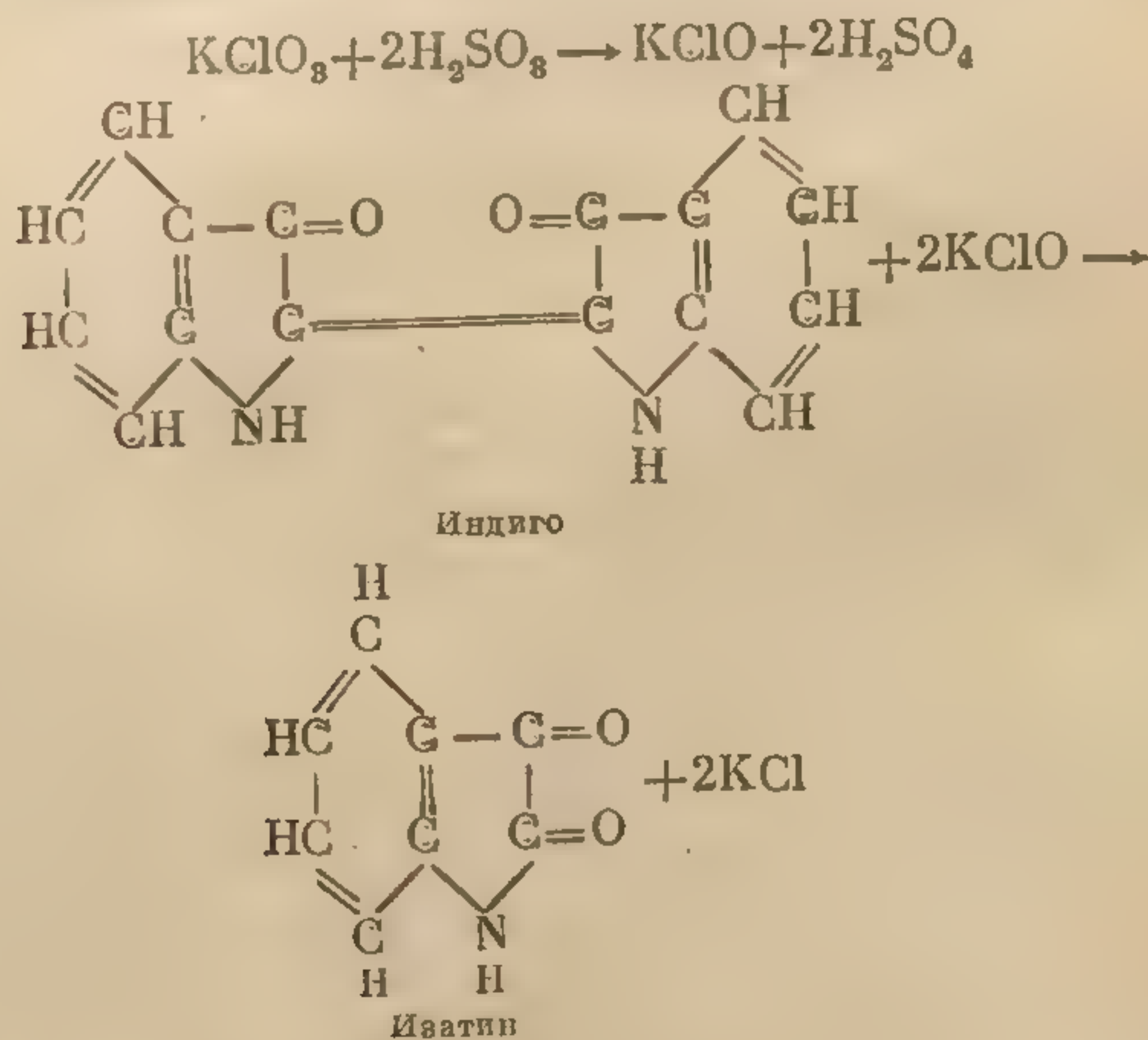
Из щелочных солей «ядовитых» кислот наибольшее токсикологическое значение имеют соли хлорноватой кислоты (преимущественно хлорат калия — KClO_3), азотистой кислоты (нитриты), фтористоводородной и кремнефтористоводородной кислоты. Далее некоторое токсикологическое значение имеют соли щавелевой кислоты (в больших количествах) и сама кислота и, наконец, борная кислота и ее соли (бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), имеющие лишь санитарное значение.

Водное извлечение подвергают исследованию на перечисленные вещества обыкновенно при соответствующих указаниях в пропроводительной бумаге, протоколе вскрытия, обстоятельствах дела и т. д.

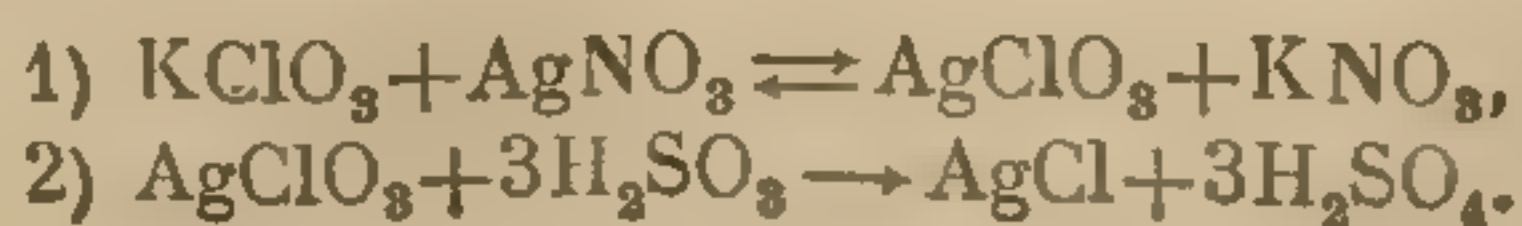
ХЛОРНОВАТОКИСЛЫЕ СОЛИ [ХЛОРАТЫ (NaClO_3 — KClO_3) БЕРТОЛЕТОВА СОЛЬ]

Реакции. 1. Часть водного извлечения подкрашивают несколькими каплями раствора *индигокармина* (или раствора индиго в серной кислоте) и прибавляют по каплям раствора сернистой кислоты [подкисленный раствор кислого сернистокислого натрия (NaHSO_3)]; синее окрашивание исчезает, переходя в желтое (или при малых количествах в желто-зеленое).

Реакция основана на восстановлении сернистой кислотой хлорноватой кислоты в хлорноватистую, которая и окисляет индиго в изатин.



2. К части вытяжки прибавляют нитрата серебра, отфильтровывают осадок хлорида серебра (при наличии хлоридов), испытывают на полноту осаждения, прибавляют избыток разведенной азотной кислоты и по каплям раствора сернистой кислоты: образуется осадок хлорида серебра вследствие восстановления хлората серебра:



Полученный осадок в отличие от сульфата серебра (Ag_2SO_4) переставим в азотной кислоте, но вполне растворяется в избытке аммиака.

3. К части вытяжки прибавляют соляной кислоты и нагревают. Происходит выделение хлора:



Хлор определяется по образованию желтых паров и по выделению свободного йода из йодида калия (смачивают бумажку йодидом калия и крахмальным клейстером).

Количественное определение. В определенном количестве вытяжки определяют количество понов хлора (хлоридов) по Фольгарду. Затем в другой части вытяжки с помощью раствора сернистой кислоты¹ восстанавливают хлорат в хлорид и снова титруют. Разница двух титрований дает количество хлора, соответствующее хлорату (один атом хлора соответствует молекуле хлората, на который найденное количество и пересчитывается).

Токсикологическое значение. Вследствие значительной ядовитости отравления хлоратами (бертолетовой солью) встречаются сравнительно часто. Были случаи применения бертолетовой соли с целью производства аборта, что вело к смертельным отравлениям.

Смерть часто наступает через несколько дней. В литературе описаны случаи, когда люди погибали значительно позднее от развившегося на почве отравления воспаления почек. В этих случаях процессы восстановления в организме не дают возможности открыть хлорноватую кислоту в водном извлечении из частей трупа. Приобретает большое значение открытие KClO_3 в моче отравленного в первые дни после отравления².

Неоднократно наблюдались случаи отравлений, повлекшие за собой судебные процессы, при смешении хлорноватокислого натрия (хлората, *Natrium chlorat* — по немецкой терминологии) с хлористым натрием (хлорид — по немецкой терминологии, *Natrium chloratum* — по-латыни, что пишется часто сокращенно: *Natrium chlorat.*) лицами медицинского персонала, не знакомыми с терминологией лекарственных средств на иностранных языках, но получившими в свои руки препараты с иностранными надписями³.

¹ Раствор сернистой кислоты получают, насыщая воду сернистым ангидридом, получаемым при действии кислоты на сульфат или тиосульфат.

² Надо, к сожалению, констатировать, что часто больницы не сохраняют и не посылают на исследование рвотных масс и мочи. Такая мера не только устранила бы во многих случаях сомнения в постановке диагноза отравления, но и дала бы судебным органам возможность решить вопрос о наличии в данном случае отравления.

³ Требуют бдительности попытки получать CaCl_2 (*Calcium chloratum*) из технического хлорида кальция, часто содержащего хлорат (Фармация, № 3, стр. 32, 1944).

Наблюдались случаи хронического отравления рабочих хлорноватокислой солью на фабриках шведских спичек вследствие распыления в воздухе бертолетовой соли.

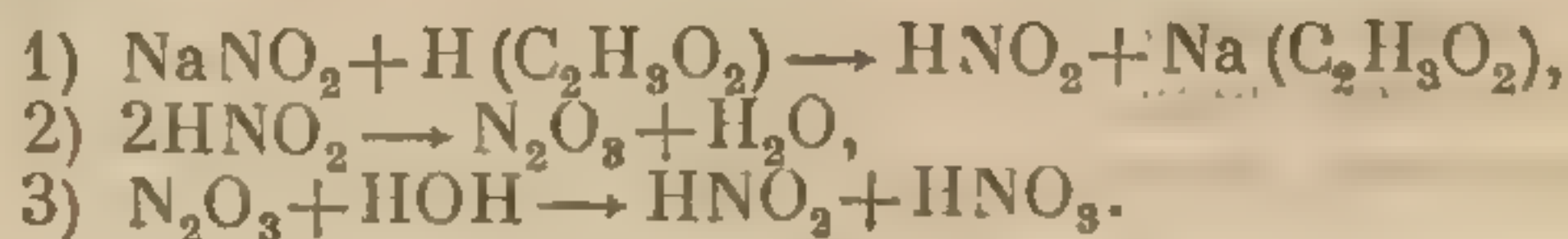
Открытие хлоратов (бертолетовой соли) в моче. При отравлении бертолетовой солью моча обыкновенно имеет темный, иногда почти черный цвет. Мочу сгущают выпариванием до малого объема, слабо подкисляют разведенной азотной кислотой, осаждают хлориды нитратом серебра, фильтруют, испытывают фильтрат на полноту осаждения (нитратом серебра), восстанавливают хлораты в хлориды при помощи сернистой кислоты, добавляют HNO_3 и AgNO_3 . Получающийся осадок хлорида серебра взвешивают. По количеству хлорида серебра вычисляют количество хлората. Молекула AgCl соответствует молекуле KClO_3 .

Открытие хлоратов в пыли помещений. Для открытия бертолетовой соли в пыли рабочих помещений кладут в разных местах листы глянцевой бумаги определенного размера, оставляют их на сутки, пыль сметают, взвешивают и с ней проделывают качественные и количественные испытания на хлораты, как выше описано.

АЗОТИСТОКИСЛЫЕ СОЛИ (НИТРИТЫ)

При исследовании на наличие нитрита натрия делается водное извлечение из стенок желудка и его содержимого (иногда из печени) и производится нижеописанная реакция (I).

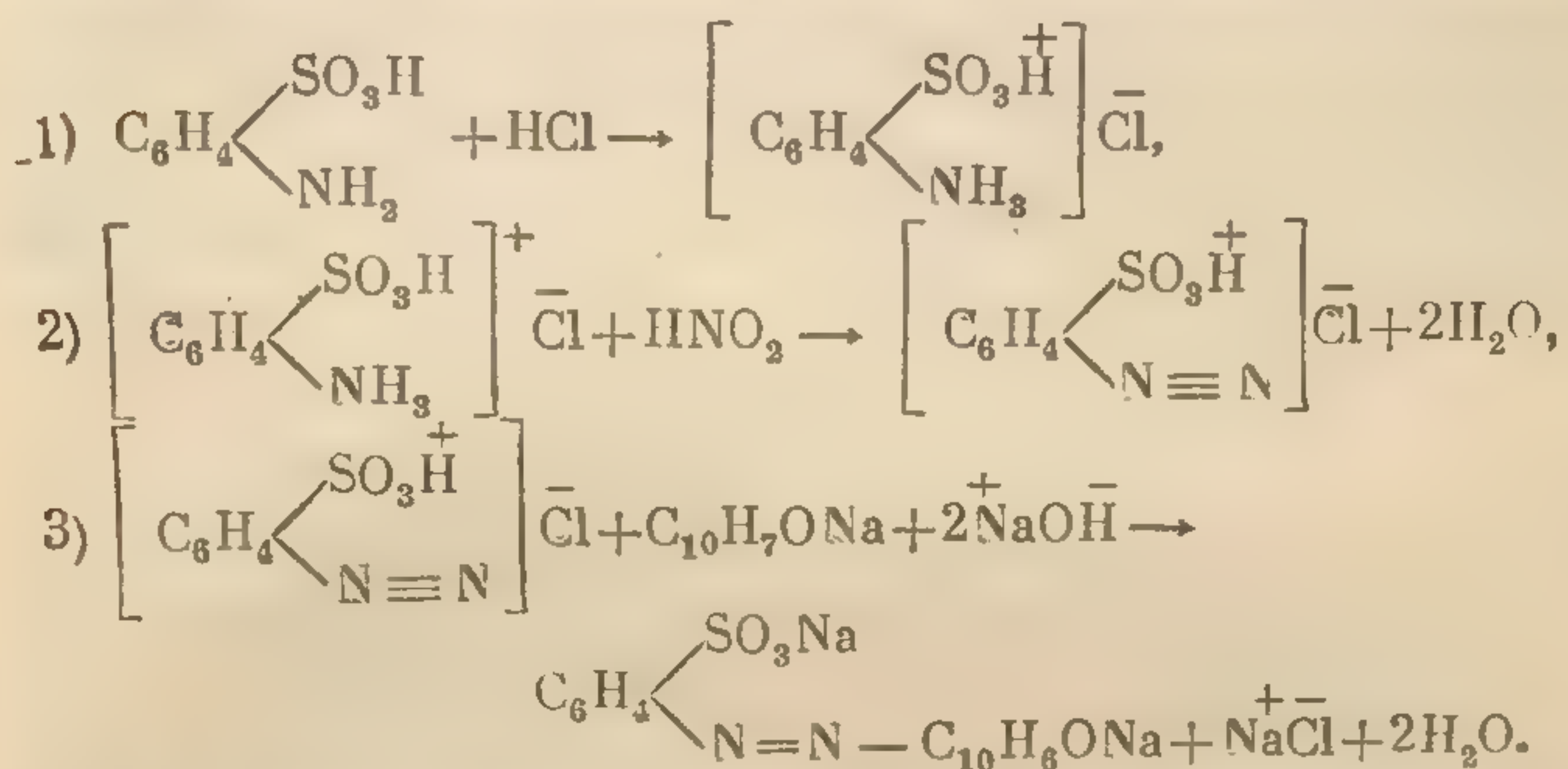
При получении очень интенсивной реакции (интенсивное образование азокраски и даже ее осадка) отпадает сомнение в наличии нитрита (иногда при подкислении желудочного содержимого и даже при вскрытии трупа ощущается запах окислов азота). Количественное определение подтвердит, что нитриты были введены в желудок и вызвали отравление. При наличии лишь слабой реакции (следов) (реакция I) изменяется ход исследования: применяется менее чувствительный метод, отгонка из нитритов, содержащихся в исследуемом объекте азотистой кислоты в виде окислов азота (II):



Это делается в предупреждение возможности нахождения следов нитритов, распространенных почти всюду: в слюне¹, частях растений, например, в свежей капусте, в земле, а следовательно, и в пыли. Так, следы азотистой кислоты (окислов азота) всегда находятся в воздухе лабораторий. Поэтому необходима особая осторожность и постановка слепого опыта. Необходима доставка образца соли, примененной в семье погибшего.

¹ А. Степанов, Разложение подистого калия в организме в связи с нахождением в нем нитритов, 31, 1902.

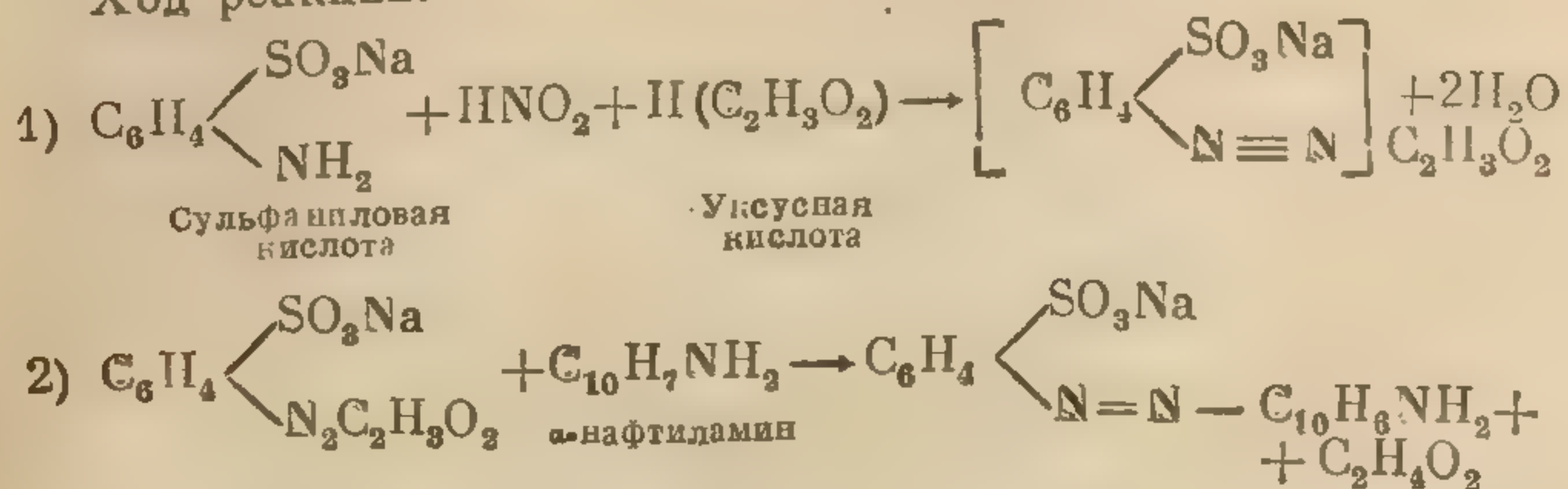
1. *Исследование водного извлечения.* а) К части извлечения прибавляют растворы сульфаниловой кислоты (или р-нитроанилина) и соляной кислоты и взбалтывают. Спустя 10 минут подщелачивают едким натром и прибавляют *свежеприготовленный* раствор β-нафтола в едком натре — оранжево-красное окрашивание (или осадок).



б) Другой вариант образования азокраски. К части жидкости прибавляют реактив Грисса, появляется темнокрасное (с образованием осадка), красное или розовое окрашивание. Степень окраски дает возможность приблизительно судить, находятся ли в исследованной жидкости лишь следы нитритов, мало их, много и т. д., и в зависимости от этого подготовить к количественному определению стандартные растворы большей или меньшей концентрации.

Приготовление раствора Грисса: 1) 0,5 г сульфаниловой кислоты растворяют в 150 мл разведенной уксусной кислоты; 2) 0,1 г α-нафтиламина растворяют в 20 мл воды, раствор фильтруют, смешивают со 150 мл разведенной уксусной кислоты. Перед употреблением смешивают равные объемы обоих растворов. (Наблюдают, не произойдет ли порозовение раствора вследствие попадания следов азотистой кислоты, например, из воздуха).

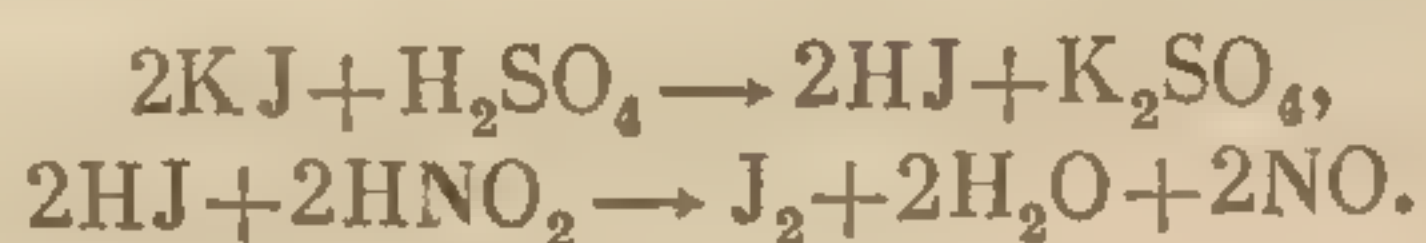
Ход реакции:



II. *Перегонка водного извлечения.* Водную вытяжку помещают в колбочку, соединенную с нисходящим холодильником, конец ко-

торого опущен в разбавленный раствор едкого натра. Вытяжку подкисляют разведенной уксусной кислотой (кислота берется «слабая», чтобы не выделить азотную кислоту из нитратов, так как далее HNO_3 может восстановиться в HNO_2) и, пропуская из аппарата Киппа ток углекислого ангидрида, отгоняют ангидрид азотистой кислоты.

С перегонном делают: 1. Реакции I а или б. 2. Часть дистиллята подкисляют и прибавляют раствора иодида калия, подкисленного разведенной серной кислотой и смешанного с крахмальным клейстером; при наличии азотистой кислоты тотчас же получается синее окрашивание:



Предварительно нужно убедиться, что сам иодистый калий не вызывает при подкислении посинения крахмального клейстера вследствие содержания в KJ соли иодноватой кислоты (KJO_3).

III. *Исследование твердой соли.* 1. К твердой соли прибавляют уксусной кислоты: выделение окислов азота в виде оранжевых удушливых паров.

2. Делают реакции I (а или б) образования азокраски.

3. Делают реакцию II, 2 (выделение иода).

4. Определяют, есть ли ионы Cl' (наличие поваренной соли).

5. Производят реакции на ионы Na^+ и K^+ .

а) *На ионы натрия* — образование пиротурьмянокислого натрия. К раствору соли прибавляют раствор пиротурьмянокислого калия ($\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$) — кристаллический осадок.

б) *На ионы калия* — образование комплексной соли $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$. К 1—2 мл 5—10% испытуемого раствора соли (при нахождении нитрита предыдущими реакциями) добавляется в избытке 30% раствор NaNO_2 и уксусная кислота до ясно кислой реакции.

При содержании K^+ жидкость мутится, образуется осадок.

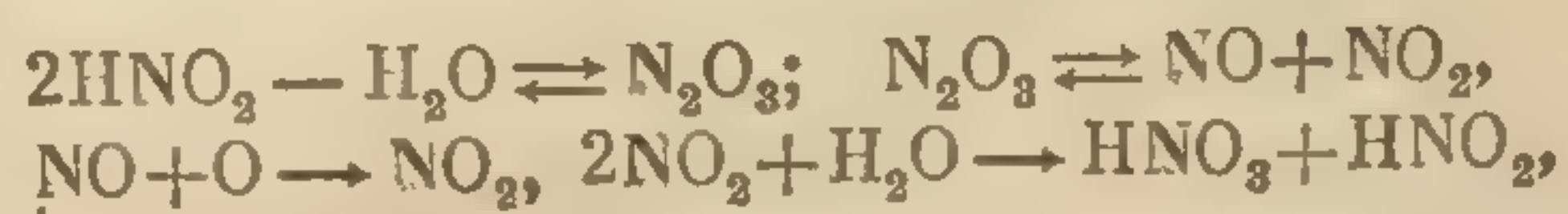
Положительный результат реакции 5б и реакции 4 говорит за наличие хлорида калия (яд!).

Количественное определение нитритов. Для определения малых количеств азотистой кислоты удобен *колориметрический* метод. Для приготовления стандартных растворов пользуются нитритом серебра (AgNO_2). Для этого раствор нитрата серебра смешивают с раствором нитрита натрия (NaNO_2) (нитрит натрия не должен содержать хлоридов и карбонатов), выделившийся *кристаллический* осадок отфильтровывают, промывают холодной водой, перекристаллизовывают из *горячей воды* (свободной от следов нитритов) и высушивают в темноте в эксикаторе над хлоридом кальция до постоянного веса. Отвешивают 0,4050 г, растворяют в горячей воде; прибавляют 0,2—0,3 г хлорида натрия и разводят водой до 1 л. 100 мл отстоявшегося раствора помещают в литровую колбу и снова разводят водой до 1 л.

1 мл последнего раствора содержит 0,01 мг N_2O_3 . Из этого раствора готовят разведенные стандартные растворы с различным содержанием N_2O_3 в объеме, одинаковом с испытуемой жидкостью. Прибавляют одинаковые количества реактива Грисса и сравнивают окраску испытуемой жидкости с окраской стандартных растворов.

Токсикологическое значение. Применение нитрата натрия при приготовлении азокрасок (дiazотировании) делает возможным поступление его в посторонние руки, в связи с чем создается возможность отравлений.

Поступление азотистого ангидрида (N_2O_3) и других окислов азота:



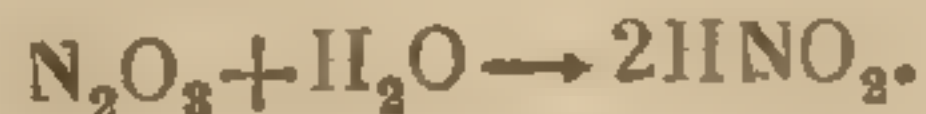
преимущественно двуокись азота (NO_2), в воздух помещений на некоторых производствах может вызвать профессиональные отравления. При соприкосновении с водой (а следовательно, и с влажными слизистыми оболочками людей) двуокись азота (NO_2) переходит в азотную и азотистую кислоты: $2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2$. Следовательно, действие окислов азота и, в частности, NO_2 , сводится к действию азотной и азотистой кислоты.

При всех исследованиях на нитриты (и окислы азота) следует иметь в виду, что следы нитритов могут находиться на слизистых оболочках рта, носа и во многих внутренних органах¹. Далее в пищеварительных органах деятельностью бактерий нитраты пищи восстанавливаются в нитриты. Следы нитритов и сами по себе могут содержаться, например, в растительной пище. Следы окислов азота (азотистого ангидрида) образуются также при горении, что обуславливает их присутствие в лабораторном воздухе. Все это требует большой осторожности в работе и заключениях и создает необходимость количественного определения.

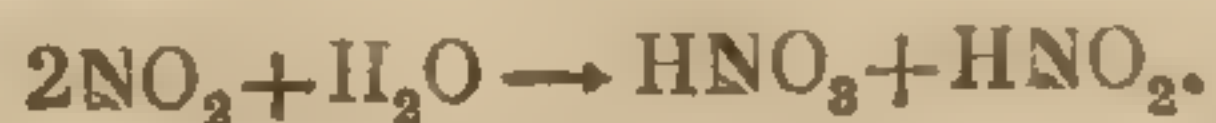
Определение окислов азота в воздухе (NO , N_2O_3 , NO_2) (стр. 285). Окись азота NO , соединяясь с кислородом воздуха, дает двуокись азота:



Азотистый ангидрид N_2O_3 , соединяясь с водой, дает азотистую кислоту:



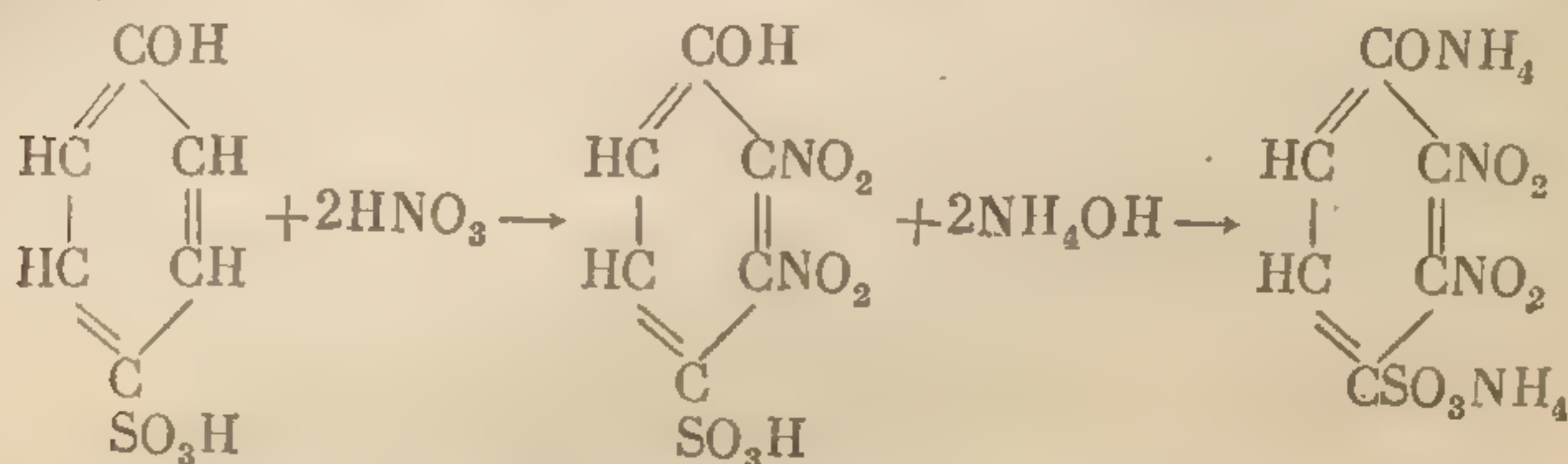
Двуокись азота дает азотную и азотистую кислоты:



¹ А. Степанов, Разложение иодистого калия в организме в зависимости от нахождения в нем нитритов, стр. 31—45 и 55—58, 1901.

Определение азотной кислоты было уже рассмотрено (стр. 284)¹.

Суммарное определение окислов азота в воздухе промышленных предприятий². Метод определения суммы окислов азота основан на появлении желтого окрашивания при действии на азотную кислоту и ее соли фенолсульфоокислоты и аммиака. Уравнение реакции:



Отбор пробы воздуха. Отбор пробы воздуха производится, как это описано на стр. 306.

Анализ пробы. 1. В лаборатории, приоткрыв пробку бутылки, вводят 20 мл окислительной смеси³. Плотнo закрывают пробкой и тщательно смачивают введенной смесью стенки бутылки; оставляют стоять 20—24 часа. В течение 24 часов омывают стенки бутылки 2—3 раза введенной ранее окислительной смесью. Из бутылки жидкость сливают в фарфоровую чашку, бутылку промывают 10—15 мл воды, промывные воды вводятся в ту же чашку. После этого жидкость в чашке нейтрализуют 0,1 н. раствором щелочи до слабо щелочной реакции по лакмусу. Нейтрализованный раствор выпаривают на кипящей водяной бане досуха. К сухому остатку прибавляют 1 мл раствора сульфифенола и тщательно растирают палочкой в течение 5—10 минут. Прибавляют в чашечку 10 мл воды и 4,5—5 мл 25% аммиака. Аммиак прибавляют осторожно из бюретки, время от времени помешивая жидкость. (Рекомендуется установить титрометрически количество аммиака, идущее на нейтрализацию 1 мл сульфифенола⁴ в 20 мл воды по метиловому оранжевому и это количество прибавлять в пробу.)

После нейтрализации окрашенную жидкость переводят в мерную колбочку на 25 мл, смывают чашку водой, выливая ее также

¹ На стр. 285 рассмотрено количественное определение суммы азотной и азотистой кислот. Разница между этой суммой и количеством азотистой кислоты (перечисленной на азотную кислоту) дает количество азотной кислоты.

² Описание принадлежит Л. С. Чемодановой.

³ Окислительная смесь готовится из 450 мл 0,1 н. H_2SO_4 , 50 мл 3% раствора H_2O_2 и 500 мл воды.

⁴ Для приготовления сульфифенолового раствора поступают следующим образом: в колбу на 500 мл помещают 30 г свежеприготовленного бесцветного фенола, 275 мл серной кислоты уд. в. 1,84. Колбу закрывают каучуковой пробкой с вставленной в нее стеклянной трубкой в 0,5 м длиной с оттянутым в капилляр верхним концом. Смесью нагревают на водяной бане 4 часа и по охлаждении переливают в темную склянку. Раствор должен быть бесцветным или лишь слабо окрашенным.

в колб
сравне
ческу

Пр

готови

вых ча

0,2; 0,5

А (1 мл

По

0,005;

Зат

чи, ск

рабать

Рав

в милл

форму

где a -

объеме

v_0

ное к

Спе

лоты.

твора

Оп

объем

считат

(стр. 3

опреде

Фт

ких» в

ческое

та, ма

мер, N

От

держи

вести

прока

1

едким

тят, ох

промы

осадо

в колбу, и затем до метки доливают водой. Из мерной колбы для сравнения окрасок со стандартной шкалой берут в колориметрическую пробирку 5 мл исследуемой жидкости.

Приготовление стандартной шкалы. Одновременно с пробамп готовится шкала стандартных растворов из KNO_3 . В ряд фарфоровых чашек вводят стандартные растворы: раствор Б в количествах: 0,2; 0,5; 0,7 мл (1 мл = 0,01 мг N_2O_5) и 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9 раствор А (1 мл = 0,1 мг N_2O_5).

Полученная шкала имеет следующее содержание N_2O_5 : 0,002; 0,005; 0,007; 0,01; 0,03; 0,05; 0,07; 0,09 мг и т. д.

Затем прибавляют 20 мл окислительной смеси и столько щелочи, сколько было прибавлено в пробы. Выпаривают досуха и обрабатывают дальше так же, как и пробы.

Расчет анализа. Количество азотной кислоты, выраженное в миллиграммах N_2O_5 в 1 л воздуха, рассчитывается по следующей формуле:

$$\frac{a}{v_0},$$

где a — количество миллиграммов N_2O_5 , содержащееся во всем объеме жидкости исследуемой пробы;

v_0 — количество воздуха, взятого для анализа, приведенное к нормальным условиям (стр. 309).

Специфичность метода. Метод специфичен для азотной кислоты. В присутствии хлоридов и бромидов желтая окраска раствора разрушается.

Определение азотистой кислоты в воздухе. Определенный объем воздуха медленно протягивается (так, чтобы можно было считать пузырьки) при помощи аспиратора через поглотители (стр. 306). При определении азотистой кислоты реактивом Грессе определяется половина азота ($2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$).

ФТОРИСТЫЕ СОЛИ—ФТОРИДЫ

(NaF , NaHF_2 , CaF_2)

Фтористоводородная кислота является одним из самых «едких» веществ и может служить орудием отравлений. Судебнохимическое значение имеет не свободная фтористоводородная кислота, мало доступная широким слоям населения, а ее соли, например, NaHF_2 .

Открытие. Мелко измельченные внутренние органы трупа, содержимое желудка и т. д. подщелачивают избытком едкой извести¹, смачивают раствором нитрата аммония, высушивают и прокаливают до полного сжигания. С золой, обработанной де-

¹ При отсутствии химически чистой извести объект подщелачивают едким натром, сжигают, золу смешивают с раствором хлорида кальция, кипятят, охлаждают, отфильтровывают осадок (как в количественном анализе), промывают дистиллированной водой (до нейтральной реакции), сжигают осадок вместе с фильтром и с золой поступают, как описано (реакции 1 и 2).

стиллированной водой и высушенной, производят испытание на фтор: реакции 1 и 2). Необходима постановка слепого опыта. Все реактивы в тех же количествах, как и в опыте, обрабатывают в той же чашке, в которой будет происходить выпаривание. По высушивании остаток прокалывают и испытывают на фтор.

1. Часть остатка в платиновом тигле обливают небольшим количеством *концентрированной* серной кислоты, тигель быстро закрывают часовым стеклом, нижняя поверхность которого покрыта воском (или парафином). Местами слой воска (парафина)



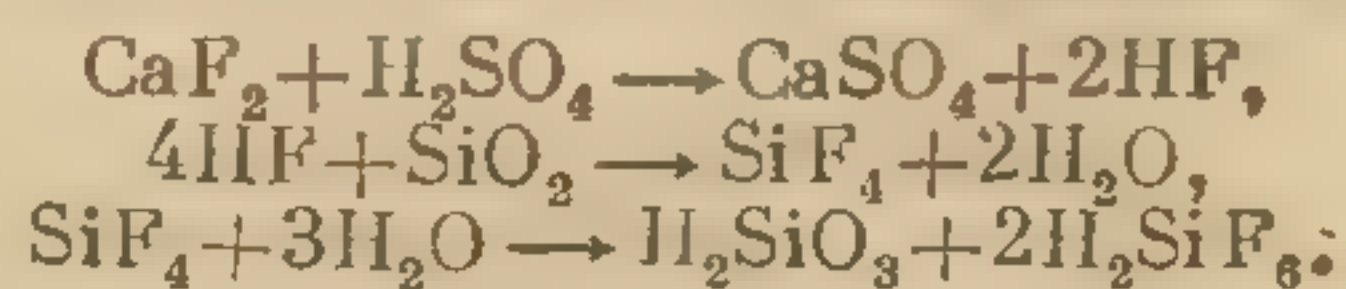
Рис. 44. Реакция травления стекла HF.

удаляют, например, путем написания чего-либо острым предметом. Тигель оставляют стоять в течение суток, удаляют слой воска и наблюдают полученную «выжженную» надпись (рис. 44).

Реакция обладает большей чувствительностью, если ее вести при нагревании. Стекло для этого вместо парафина или воска покрывают лаком¹.

Покрытые лаком кусочки плоского стекла сушатся на воздухе, а затем в шнафу при 120°. Чувствительность реакции травления при нагревании в 2—3 раза выше, чем без нагревания.

2. Часть остатка помещают в пробирку, приливают *концентрированную* серную кислоты. В отверстие пробирки держат стеклянную палочку с каплей воды или осторожно смачивают верхнюю часть пробирки (в виде какой-либо фигуры). В случае наличия HF капля мутится благодаря выделению кремневой кислоты из образующегося летучего фтористого кремния (кремний из силиката стекла). Пары фтористого кремния можно при помощи стеклянной трубки пропустить в другую влажную пробирку; при этом стенки пробирки покрываются выделенной кремнекислотой:



¹ В. Л. Павлов и Т. И. Барабаш, Открытие соединений фтора при судебнохимических исследованиях. Журнал «Криминалистика и научно-судебная экспертиза», Сборник II, 164—175, 1948 (Сборник трудов Киевского института научной экспертизы).

Лак готовят следующим образом: к раствору 8 г канифоли, растертой в тонкий порошок, в 15—20 мл эфира медленно приливают около 80 мл коллодия.

Токсикологическое значение. Наблюдались случаи смешения фторида натрия с хлоридом натрия, порошком для печения и т. д., что вело к смертельным отравлениям^{1,2}. Фторид кальция CaF_2 и комплексная соль CaF_2HF (имеющая кислую реакцию на лакмус), применяемые для борьбы с вредителями садов, во время Великой Отечественной войны часто поступали на рынки и продавались под видом бикарбоната натрия. Суперфосфаты для удобрения, содержащие фториды, являлись причиной отравления скота на пастбищах.

Применение фторида натрия для консервирования пищевых продуктов запрещено законодательствами всех стран; в связи с этим перед судебным химиком может быть поставлена задача открытия фтористого натрия в мясных продуктах, консервах и т. п.

Открытие фтористых солей в пищевых продуктах. 25 г измельченного мяса или консервов смешивают в платиновой чашке с достаточным количеством известкового молока, высушивают, озоляют прокаливанием, остаток растирают и помещают в платиновый тигель. Остаток смачивают 3 каплями воды и прибавляют 1 мл концентрированной серной кислоты. Тотчас же по добавлении серной кислоты тигель ставят на асбестовую пластинку, покрывают часовым стеклом, нижняя поверхность которого покрыта воском или лаком с нацарапанной надписью.

Тигель осторожно нагревают и затем наблюдают произведенное на стекле разъедание.

Открытие следов фтористого водорода в воздухе. Следы фтористого водорода в воздухе, кроме помещений самого его производства, могут быть в мастерских по гравировке стекла, при разложении фосфоритов серной кислотой вследствие содержания в них некоторого количества фторида кальция (CaF_2). Такие производства могут обуславливать вредное влияние на растительность в окрестностях этих заводов^{3,4}, что может быть предметом судебного дела. Необходимо иметь в виду широкое распространение следов фторидов в природе.

Для открытия HF в воздухе определенное количество последнего (100—200 л) просасывают при помощи аспиратора (стр. 306) через каучуковые трубки, непосредственно опущенные в развет-

¹ Отравление скота травой (содержащей соли фтора) в окрестностях алюминиевых заводов.

То же наблюдалось вокруг суперфосфатных заводов.

² В монографии Н. В. Попова «Токсикология фтора» весьма подробно изложена токсикология фтора и реакции его судебно-медицинского открытия (чувствительность — 0,25 мг фтора в пробе).

³ Аналогично действию хлористого водорода, сернистого ангидрида и т. д.

⁴ Большое количество фторидов, поступающих в растения в окрестностях заводов по обработке фтора, может повести к хроническому заболеванию скота.

денное известковое молоко¹ (2—3 промывных склянки). По окончании пропускания содержимое склянок с известковым молоком выпаривают досуха, остаток прокаливают и в нем открывают фтор, как описано в общем ходе исследования.

Колориметрическое определение фтористого водорода². В основу метода положена реакция образования комплексной соли Na_3FeF_6 при действии иона фтора на роданат железа. Окраска раствора обуславливается наличием избытка роданата железа; таким образом, по мере увеличения концентрации иона фтора окраска раствора роданата железа делается слабее.

Забор проб воздуха. Воздух, исследуемый на содержание фтористого водорода, просасывается со скоростью до 100 л в час через три соединенных в стык парафинированных поглотителя, в которые налито по 15 мл дистиллированной воды.

Парафинирование поглотителей производится следующим образом: чистые, сухие поглотительные трубки подогревают в сушильном шкафу и их внутреннюю поверхность обливают тонким слоем расплавленного парафина. Надо следить, чтобы отверстия поглотительных трубок не затягивались пленкой парафина.

Исследование проб. В ряд колориметрических пробирок наливают стандартный раствор фторида натрия (1 мл его соответствует 0,1 мг HF) в количествах от 0,1 мл в первой пробирке до 0,9 мл в последней; одну пробирку оставляют для слепого опыта. Объем жидкости во всех пробирках, в том числе и предназначенной для слепого опыта, доводят до 10 мл дистиллированной водой.

Из равных объемов 10% раствора NaCNS и 0,05% спиртового раствора FeCl_3 готовят реактив — раствор роданового железа (кровоокрасного цвета).

В пробирку, подготовленную для определения проб, наливают по 1 мл реактива и к нему прибавляют 10 мл пробы из поглотительной трубки. Одновременно прибавляют по 1 мл реактива во все пробирки шкалы; все пробирки шкалы и пробы взбалтывают и через 20 минут производят сравнение окрасок.

Чувствительность метода — 0,01 мг HF в 10 мл.

Вычисление результатов. Количество фтористого водорода в 1 л воздуха равно (в миллиграммах):

$$\frac{1,5(a+b+c)}{L},$$

где a , b , c — количества фтористого водорода, найденные в 10 мл пробы соответственно из первого, второго и третьего поглотителя;

1,5 — коэффициент для пересчета на весь объем анализируемой жидкости;

L — литраж пропущенного воздуха.

¹ Берется химически чистая известь, вполне растворимая в уксусной кислоте. С тем же количеством извести, какое применяется для исследования, делается слепой опыт без пропускания воздуха.

² Описание определения принадлежит И. С. Шерешевской.

Специ
лочи, ре
лестофтор
хлориды
ном фтор

Цирк
ния фто
может б

Цирк
компле
зультат
индикат

Отбо
описанн

Для
бирку и
катора²
окраски
шкалой
фторида

дорода
Раствор
же сам
глошен
бирку
При эт
розовой

Опр
металл
ненне.

Кре
рых ст
и дези
ними в
Пр
разлаг

¹ С
² Л
лизом С
ализар
HCl из

Специфичность метода. На изменение окраски влияют: 1) щелочи, реагирующие с ионом железа; 2) кислоты, разлагающие железифтористый комплексный ион или вступающие в реакцию с хлорным железом; 3) те соли, которые вступают в реакцию с ионом фтора.

Цирконализариновый метод определения HF^1 . Для определения фтористого водорода в присутствии паров соляной кислоты может быть рекомендован цирконализариновый метод.

Цирконализариновый метод основан на образовании прочного комплексного соединения между фторионом и цирконием, в результате чего происходит обесцвечивание цирконализаринового индикатора.

Отбор пробы воздуха производится точно так же, как и в вышеописанном методе с роданистым железом.

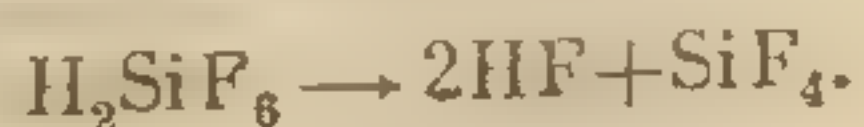
Для анализа 5 мл пробы вносится в колориметрическую пробирку и к раствору добавляется 1 мл цирконализаринового индикатора². Через 10 минут производится сравнение интенсивности окрашивания пробы с одновременно приготовленной стандартной шкалой. Стандартная шкала готовится из стандартного раствора фторида натрия с содержанием от 0,005 до 0,1 мг фтористого водорода и интервалом между отдельными пробирками в 0,1 мг HF . Растворы в пробирках стандартной шкалы доводятся до 5 мл той же самой дистиллированной водой, которая применялась для поглощения фтористого водорода из воздуха. Затем в каждую пробирку добавляется по 1 мл цирконализаринового индикатора. При этом образуется серия окрашенных растворов с убывающей розовой окраской и переходом окрасок в желтоватый цвет.

Определению мешают сульфаты, фосфаты, арсенаты и другие металлы, которые связываются с фторпоном в комплексное соединение.

КРЕМНЕФТОРИСТЫЕ СОЛИ. ФТОРОСИЛИКАТЫ (КРЕМНЕФТОРИД НАТРИЯ Na_2SiF_6)

Кремнефтористая кислота (монтаини) применяется в некоторых странах Запада при процессах брожения для консервирования и дезинфекции, а кремнефторид натрия — для борьбы с домашними насекомыми, что неоднократно вело к отравлениям.

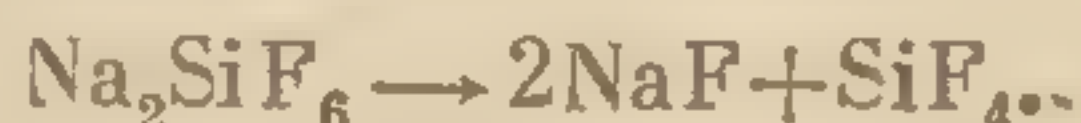
При выпаривании свободной кремнефтористой кислоты она разлагается на свои составные части:



¹ Описание принадлежит М. С. Быховской.

² Цирконализариновый индикатор готовится смешиванием перед анализом 0,4% водного раствора нитрата циркония и 0,4% спиртового раствора ализаринсульфата натрия. После смешивания к раствору добавляют 1% HCl из расчета 4 мл HCl на 1 мл смеси.

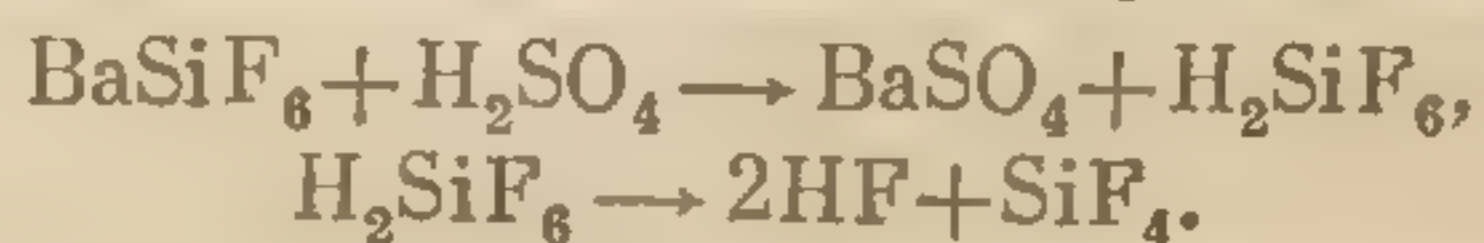
Сухие кремнефтористые соли разлагаются при нагревании на фтористую соль и фтористый кремний:



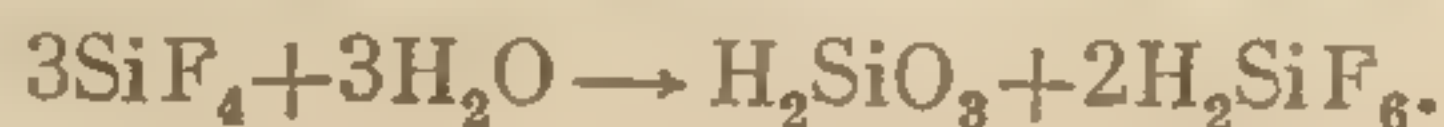
Из солей трудно растворимы BaSiF_6 (1 : 3731 при 17°) и K_2SiF_6 (1 : 833 при 17°).

Реакции. 1. К раствору кремнефторида прибавляют хлорида бария. Кристаллический осадок отфильтровывают и высушивают на воздухе.

2. Сухую соль (кремнефторид бария) помещают в платиновый тигель и обливают концентрированной серной кислотой:



Разъедание стекла (стр. 298) укажет на наличие HF ; помутнение поднесенной на палочке капли воды — на SiF_4 :



Реакция проводится в платиновом тигле: в стеклянной пробирке образование фторида кремния может быть при наличии фторидов.

3. Добавление к раствору соли *едкого натра* вызывает выпадение осадка кремнекислоты.

Реакция не применима при кислой реакции соли (наличии NaHF_2):

- 1) $\text{NaHF}_2 \rightleftharpoons \text{NaF} + \text{HF}$,
- 2) $4\text{HF} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$,
- 3) $\text{SiF}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2\text{SiF}_6 + \text{H}_2\text{SiO}_3$ (следы в растворе);
- 4) $\text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiF}_6 + \text{H}_2\text{O}$.

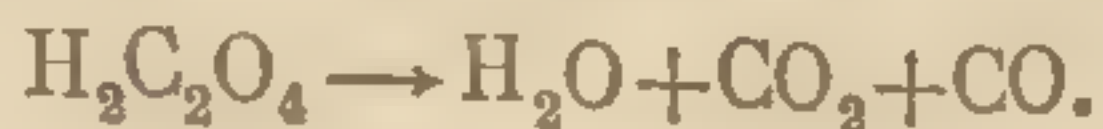
ЩАВЕЛЕВАЯ КИСЛОТА И ЕЕ СОЛИ

Открытие. Водную вытяжку подкисляют *разведенной* серной кислотой и повторно извлекают эфиром до тех пор, пока по испарении эфира на часовом стекле не будет получаться остатка. Эфирную вытяжку фильтруют через сухой фильтр, испаряют и остаток растворяют в 2—5 мл воды; раствор профильтровывают в случае надобности и производят реакции на щавелевую кислоту.

1. К части раствора прибавляют аммиак до слабо щелочной реакции и насыщенного раствора сульфата кальция (CaSO_4): получается осадок, нерастворимый в *уксусной кислоте*, но легко растворяющийся в соляной кислоте.

При стоянии в течение нескольких часов (при слабом подкислении уксусной кислотой) осадок принимает кристаллический вид. Под микроскопом кристаллы имеют характерный вид *почтовых конвертов*, которые сравнивают с кристаллами приготовленного препарата оксалата кальция.

2. При нагревании сухого оксалата кальция с концентрированной серной кислотой выделяется CO_2 (подносят на палочке каплю известковой воды: помутнение) и CO (зажигают: горит голубым пламенем).



Для количественного определения осадок оксалата кальция, полученный количественно, прокалывают во взвешенном тигле, взвешивают остаток CaO и вычисляют количество $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ¹.

Для объемного определения осадок оксалата кальция на фильтре растворяют при помощи горячей разведенной серной кислоты, фильтр промывают разведенной серной кислотой, фильтрат разбавляют горячей водой и количество щавелевой кислоты определяют титрованием 0,1 н. раствором перманганата калия при нагревании до 80°².

Токсикологическое значение. Отравления щавелевой кислотой часто кончаются смертью. Имея техническое применение при крашении, для обесцвечивания материала при фабрикации соломенных шляп и т. д., являясь более или менее доступной, щавелевая кислота может служить для умышленных отравлений; возможно и смешение ее с неядовитыми веществами.

С другой стороны, надо принять во внимание, что оксалаты в небольших количествах сильно распространены в растительном мире (особенно богаты оксалатами бобы, шпинат, щавель и огурцы) и являются естественным продуктом обмена веществ в животном организме (количество щавелевой кислоты в моче при нормальных условиях — около 0,01 г в сутки). Поэтому открытие следов щавелевой кислоты не имеет токсикологического значения; количественное определение ее является необходимым.

БОРНАЯ КИСЛОТА И ЕЕ СОЛИ

Открытие. Водное извлечение (горячей водой) или мочу подщелачивают содой и выпаривают досуха. Остаток смачивают разведенной серной кислотой и извлекают алкоголем.

Реакции. 1. Алкогольное извлечение при зажигании горит пламенем с зеленой каймой.

2. Раствор подщелачивают, затем подкисляют разведенной соляной кислотой и смачивают им куркумовую бумажку: по высыхании бумажка принимает красное окрашивание, переходящее от аммиака в темносинее.

3. Часть раствора подщелачивают, затем подкисляют уксусной кислотой, смешивают с алкогольным раствором куркумина³ и выпаривают в фарфоровой чашечке на водяной бане: появляется розовое окрашивание остатка.

^{1, 2} Ф. П. Тредвелл, Количественный анализ.

³ При отсутствии готового раствора извлекают куркумовую бумажку 2—3 мл алкоголя.

Количественное определение. Водную вытяжку нейтрализуют содой, выпаривают, остаток прокалывают, золу обрабатывают разведенной соляной кислотой и нагревают до удаления угольного ангидрида. К раствору прибавляют *метилового* оранжевого и титруют соляную кислоту едким натром до *желтого* окрашивания. Затем прибавляют глицерина (нейтральной реакции), в качестве индикатора — 1% спиртового раствора фенолфталеина и титруют борную кислоту 0,1 н. раствором едкого натра до появления *розового* окрашивания. Затем добавляют снова глицерина и наблюдают, не исчезнет ли розовое окрашивание. При исчезании окрашивания титруют далее до его появления¹. Титр 0,1 н. раствора едкого натра устанавливается вышеприведенным способом по приготовленному 0,1 н. раствору борной кислоты. Последняя получается многократной перекристаллизацией продажной борной кислоты и высушиванием в эксикаторе над серной кислотой до постоянного веса.

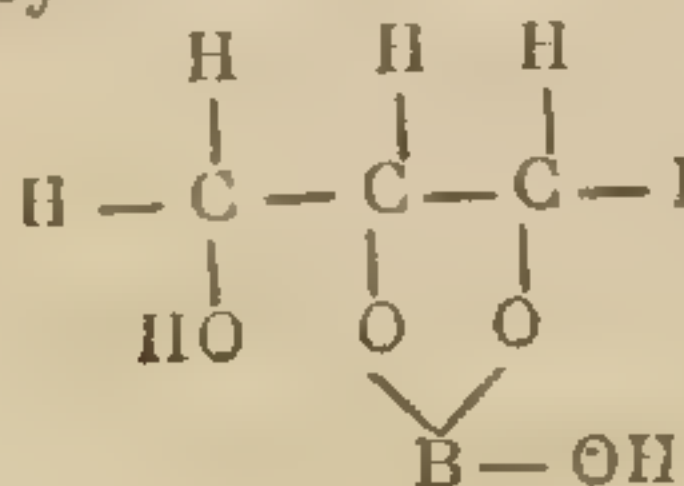
Токсикологическое значение. Борная кислота и ее соли имеют судебнохимическое значение, так как запрещены для консервирования пищевых продуктов. Гадамер указывает на случаи острых хронических отравлений борной кислотой.

Вследствие значительного распространения следов борной кислоты в природе имеет значение лишь нахождение заметных количеств ее.

Частные случаи открытия борной кислоты. Открытие и количественное определение борной кислоты в мясе, консервах и т. п. 50 г измельченного материала (или 100 мл мочи или молока) подщелачивают раствором едкого натра, выпаривают, высушивают и сжигают. Для открытия борной кислоты золу извлекают подкисленным алкоголем и поступают далее по общему ходу анализа.

Для количественного определения золу растворяют при помощи разведенной соляной кислоты, нагревают для удаления угольного ангидрида, по охлаждению разбавляют до 50 мл и титруют, как при количественном определении борной кислоты.

¹ Глицерин переводит борную кислоту в кислый эфир, в одноосновную кислоту



уменьшая этим гидролиз образующейся щелочной соли.

ЯДОВИТЫЕ ГАЗЫ

Открытие некоторых ядовитых газов, являющихся производными рассмотренных в предыдущих отделах жидких и твердых веществ, уже изложено наряду с описанием открытия последних.

В настоящем отделе рассматриваются газы, описание открытия которых не нашло себе места в предыдущих главах.

Методы открытия ядовитых газов особенно успешно разрабатываются в Советском Союзе: при колоссальном подъеме социалистической промышленности, введении новых производств особенно актуальным сделалось исследование производственной среды на присутствие ядовитых веществ с целью принятия мер для охраны здоровья трудящихся.

Не исключается возможность возникновения судебных дел вследствие отравления газообразными веществами (при недостаточной работе органов охраны труда и авариях).

В связи с этим так же, как во всем токсикологическом анализе, в отделе «Ядовитые газы» рассматривается открытие ядов в частях трупа и в воздухе.

При судебнохимических исследованиях частей трупа ограничение чувствительности методов открытия веществ, весьма распространенных в природе (как мышьяк, ртуть и др.), имеет принципиальное значение; этим исключается возможность нахождения случайной примеси и введения медицинской экспертизы в заблуждение.

При исследовании же производственной среды на присутствие вредных веществ нужно стремиться к наибольшей чувствительности количественных методов, принимая во внимание, что и малые количества вредных веществ при продолжительном действии если и не дают типичной картины отравления, то все-таки могут понизить сопротивляемость организма ко всем вредным влияниям. Установленные санитарными органами предельные нормы являются условными, и их установление зависит не только от ядовитости тех или иных веществ, но и от чувствительности имеющихся методов исследования, а также состояния данной отрасли производства. Поэтому при определении в воздухе ядовитых или вредных веществ на первое место выдвигаются колориметрические и нефелометрические методы.

Для количественного определения при колориметрических и нефелометрических методах анализа пользуются серийой стандартных растворов. Сравнение производится визуально или фотоэлектронметрически при помощи фотоколориметров и нефелометров.

В последнее время в практику промышленно-санитарного анализа все более внедряются и другие физико-химические методы исследования, как-то: полярография, флюорометрия и др.

Забор проб воздуха и поглотительные приборы. Отбор проб воздуха можно производить протягиванием его через соответствующие сорбенты, жидкие или твердые, помещенные в поглотительные приборы. При этом применяется так называемый аспирационный метод.

Кроме того, можно отбирать пробу воздуха в бутылки, пипетки, резиновые камеры (если исследуемое вещество не реагирует с резиной) и другие сосуды.

Этот метод отбора проб пригоден лишь в тех случаях, когда имеется особо чувствительный метод количественного определения исследуемого вещества или же когда искомое вещество находится в воздухе в значительных количествах.

Для поглощения веществ, находящихся в воздухе в газообразном или парообразном состоянии, применяются главным образом жидкие поглотительные среды. Полнота поглощения при постоянной скорости пропускания воздуха через поглотительные среды тем больше, чем меньше диаметр пузырька воздуха, поступающего в поглощающую среду прибора, и чем больше путь прохождения пузырька через поглотительную среду.

Наибольшее распространение в практике промышленно-санитарных лабораторий нашли следующие поглотительные приборы.

Поглотительный прибор на рис. 45 представляет собой узкий стеклянный цилиндр, в верхнюю часть которого впаяны две трубки. Одна доходит до дна и заканчивается расширением в виде шарика. Шарик имеет несколько отверстий, диаметр которых равен 1,5 мм, что способствует размельчению пузырька воздуха.

Имеют также практическое применение и другие поглотительные приборы, основанные на таком же принципе: поглотительный прибор Н. Г. Полежаева (рис. 46), прибор Института имени Обуха (рис. 47). Вынимающаяся пробка в этих приборах облегчает заполнение и промывание его, но наличие пробки создает возможность нарушения герметичности прибора при условии недостаточности шлифа.

С целью повышения эффективности поглощения используются поглотительные приборы с впаянной стеклянной пористой пластинкой. Эта пластинка с большим числом мельчайших отверстий служит непосредственным входом в поглощающую среду, благодаря чему достигается хорошее размельчение поступающего пузырька воздуха. По форме своей эти приборы мало отличаются от описанных выше, только по пути поступления воздуха в них впаяна стеклянная пористая пластинка (рис. 48).

Приборы с пористой стеклянной пластинкой рекомендуются для поглощения веществ, находящихся в воздухе в виде тумана, так как туман не поглощается жидкими поглощающими средами, помещаемыми в обычные поглотительные приборы. Более эффективным является прибор М. В. Алексеевой (рис. 49), представляющий собой длинную трубку с 6 шариками, расположенными через определенного размера промежутки.

Для поглощения веществ, находящихся в воздухе в виде мелкодисперсного аэрозоля — дыма, тумана или более крупных частиц в виде пыли, применяются твердые фильтрующие материалы,

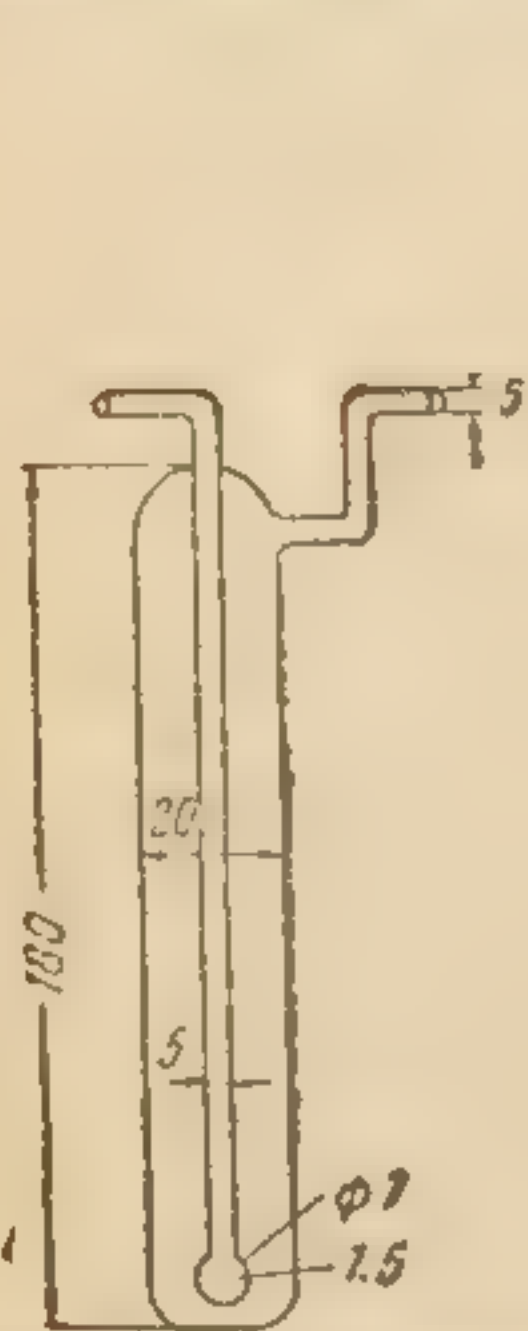


Рис. 45. Поглотительный прибор.

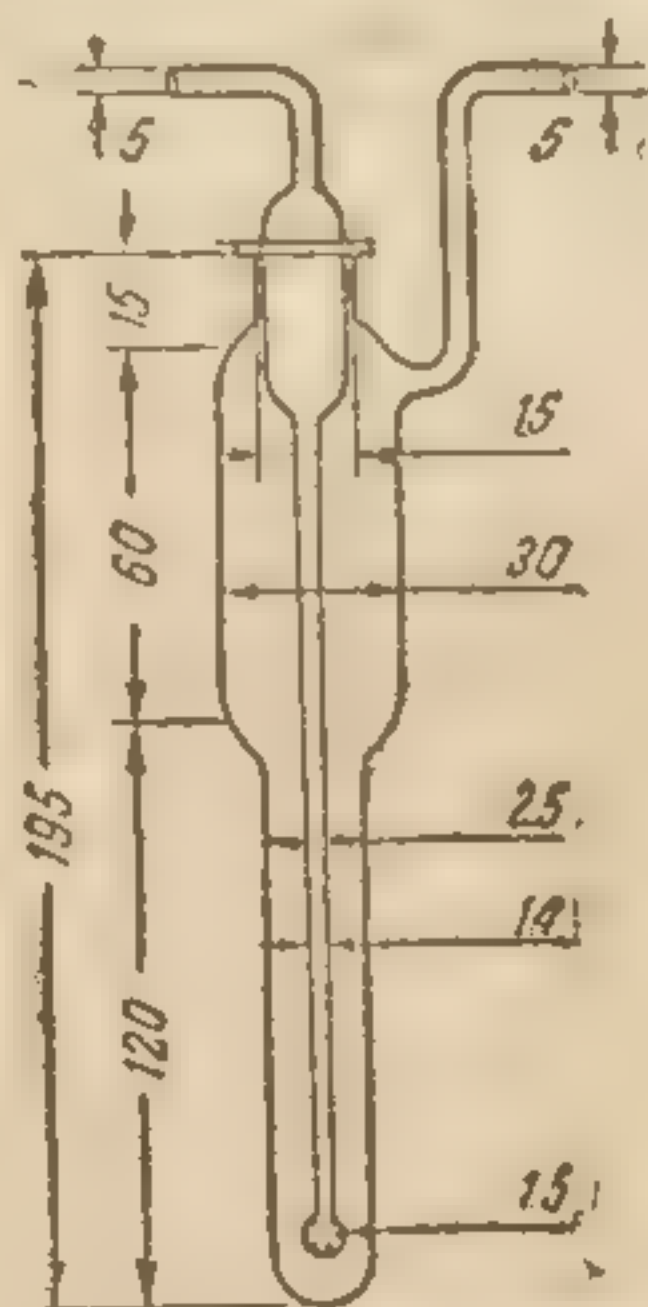


Рис. 46. Поглотительный прибор Полежаева

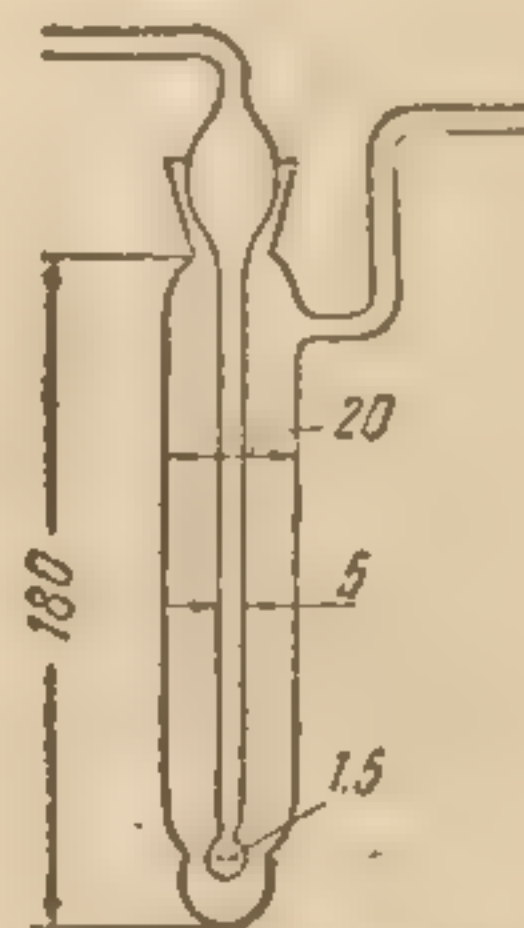


Рис. 47. Прибор Института имени Обуха.

как-то: гигроскопическая вата, стеклянная вата, стеклянная вата-шерсть, фильтровальная бумага, лигнин и др. Твердые фильтрующие материалы также помещаются в поглотительные приборы, представляющие собой различной формы трубки (рис. 50, 51). Отбор пробы воздуха в бутылку емкостью 1—2 л, в пипетки 100—500 мл, в резиновые камеры осуществляется следующими способами:

- 1) выливанием жидкости, не реагирующей с исследуемым воздухом;
- 2) путем продувания десятикратного объема исследуемого воздуха через бутылку, пипетку и другие сосуды;
- 3) вакуумным способом, т. е. откачиванием воздуха, находящегося в сосуде. При этом способе в сосуде необходимо оставить некоторое остаточное давление.

Отбор проб в резиновые камеры осуществляется накачиванием исследуемого воздуха в камеру при помощи резиновой груши, насоса или других приспособлений.

Подробнее ознакомиться с техникой отбора проб можно в соответствующих руководствах по промышленно-санитарной химии.

Аппараты, засасывающие исследуемый воздух. Аспираторы. Парными аспираторами называются две совершенно одинаковые бутылки емкостью до 10 л каждая, градуированные с точностью до 0,25 л. Каждая бутылка закрывается резиновой пробкой с двумя отверстиями. В одно отверстие вставляется стеклянная трубка, доходящая до самого дна бутылки, в другое — короткая стеклянная трубка, доходящая лишь до нижнего конца ее горла. Обе трубки вне бутылки изогнуты под прямым углом и обращены своими отверстиями в диаметрально противоположные стороны. Дли-

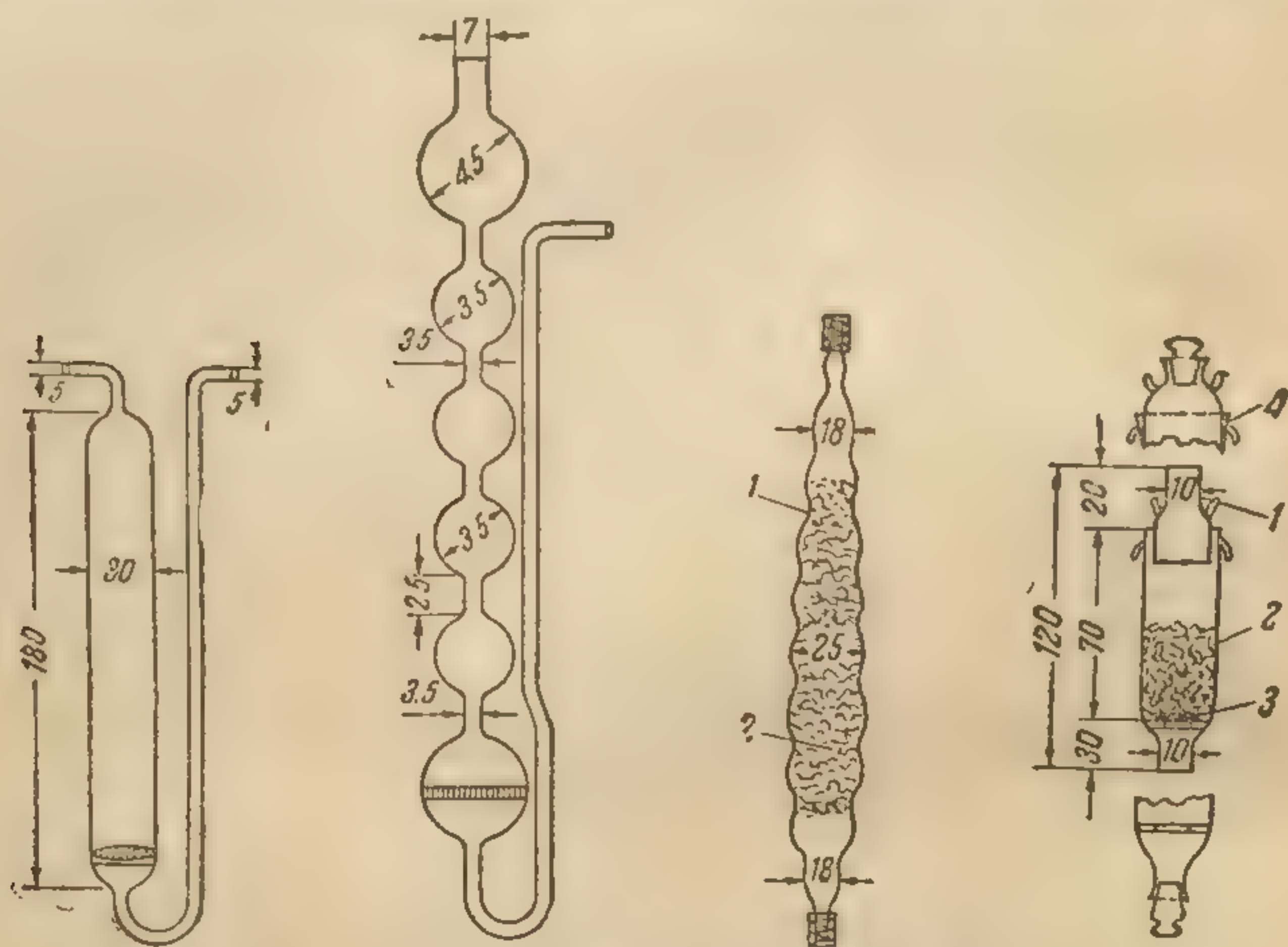


Рис. 48—51. Другие виды поглотительных приборов.

ные трубки обеих бутылок соединяются между собой двухметровой резиновой трубкой, снабженной винтовым зажимом. На наружные концы коротких трубок надеваются также резиновые трубки длиной 0,5—0,8 м. В одну из бутылок наливается вода до нулевого деления. Бутылки помещают на разные уровни, например, бутылку с водой на стол, пустую бутылку на пол. Создается сифон между обеими бутылками. Вода будет переливаться из верхней бутылки в нижнюю, и, благодаря создавшемуся разрежению, будет затягиваться исследуемый воздух. Когда из верхней бутылки вода стечет в нижнюю, бутылки меняются местами, если объема воздуха для исследования недостаточно.

По количеству воды, перешедшей из верхней бутылки в нижнюю, судят об объеме взятого для исследования воздуха.

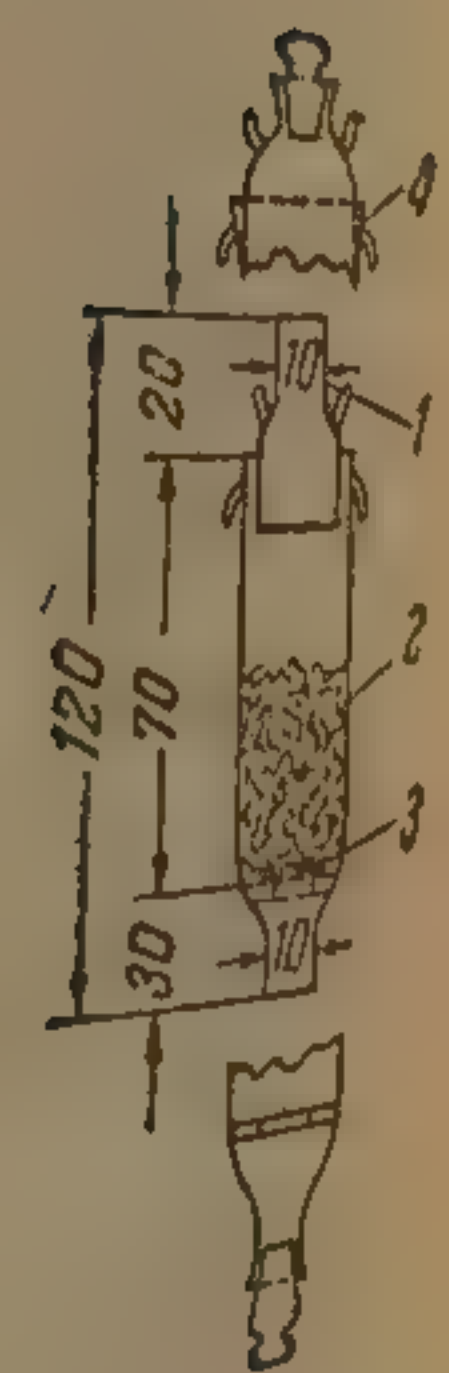
При
ность
духа Р
Ни
шей с
электр
При п
прибор
включ
ными
При
нимые
лиза,
к темп
При
форму

где:
 v_0 —
ных у
 v_t —
давлен
 P —
 t —
При
учитыв
Рас

Всл
образо
частях
лирова
ром кр
Откр
ческ
тех по

¹ П
выжима
для сра
и взбал

х. Аспираторы.
енно одинаковые
е с точностью до
пробкой с двумя
лянная трубка,
ротная стеклян-
горла. Обе труб-
брашены своими
стороны. Дли-



бора.

ой двухметро-
лимом. На на-
же резиновые
ливается вода
е уровни, на-
на пол. Со-
т переливать-
авшемуся раз-
огда из верх-
отся местами,
утыли в пещ-
уха.

При работе с аспираторами необходимо проверить герметичность каждой бутылки в отдельности. Скорость пропускания воздуха регулируется при помощи винтового зажима.

Пылесосы. При необходимости просасывать воздух с большей скоростью, порядка 300—600 л и более в час, пользуются электроаспираторами, приводимыми в движение электромотором. При пользовании ими объем протянутого через поглотительные приборы воздуха учитывается газовым счетчиком или реометром, включенным в цепь поглотительной системы между поглотительными приборами и пылесосом.

При расчете анализа воздуха, для того чтобы получить сравнимые результаты, необходимо объем воздуха, взятого для анализа, привести к так называемым нормальным условиям, т. е. к температуре 0° и давлению 760 мм ртутного столба.

Приведение к этим условиям производится по следующей формуле:

$$v_0 = \frac{v_t \cdot P \cdot 273}{(273 + t) \cdot 760},$$

где:

v_0 — объем воздуха, отобранного для анализа при нормальных условиях;

v_t — объем воздуха, взятый для анализа при температуре и давлении во время отбора;

P — атмосферное давление во время отбора пробы;

t — температура воздуха в месте отбора пробы.

При отборе пробы воздуха вакуумным способом необходимо учитывать остаточное давление.

Расчет ведется по формуле:

$$v_0 = \frac{v_t (P - p) \cdot 273}{(273 + t) \cdot 760};$$

p — остаточное давление.

ОКИСЬ УГЛЕРОДА (СО)

Вследствие фиксации окиси углерода гемоглобином крови с образованием *карбоксигемоглобина* окись углерода не только в частях трупа открывают без изолирования, но даже и самое изолирование ее из воздуха производится путем поглощения раствором крови (например, бычьей).

Открытие окиси углерода в крови. Спектроскопическое исследование. Кровь¹ разбавляют водой до тех пор, пока не будут видны при спектроскопическом исследо-

¹ При исследовании частей трупа, когда выделенная кровь не пристана, выжимают ее из приставных частей печени. Для получения *нормальной* крови для сравнения берут бычью печень и отжимают из нее кровь, разводят водой и взбалтывают с воздухом, чтобы образовался спектр оксигемоглобина.

гания *две полосы поглощения* в желтой и зеленой части спектра, между линиями Фраунгофера D и E (рис. 52, спектр 1).

В случае *нормальной крови* эти линии соответствуют *оксигемоглобину*. При добавлении к жидкости *свежеприготовленного бесцветного сульфида аммония* происходит восстановление оксигемоглобина в редуцированный гемоглобин, и спустя некоторое время вместо двух полос поглощения появляется одна более широкая полоса, лежащая между двумя ранее бывшими полосами (рис. 52, спектр 2).

При спектроскопическом исследовании крови, содержащей окись углерода, также видны две полосы поглощения, принадле-



Оксигемоглобин



Гемоглобин



Карбоксигемоглобин

Рис. 52. Спектры поглощения пигментов крови.

жащие *карбоксигемоглобину*; при сравнении со спектром оксигемоглобина оказывается, что эти полосы по своему расположению не вполне совпадают с полосами оксигемоглобина (рис. 52, спектр 3).

Добавление сульфида аммония не вызывает восстановления, исчезновения *двух* полос карбоксигемоглобина: они *сохраняются*.

При отравлениях не происходит полного насыщения крови окисью углерода: смерть наступает ранее, чем это произойдет. Поэтому в

крови трупа, наряду с карбоксигемоглобином, имеется *некоторое количество оксигемоглобина*: по добавлении сульфида аммония, при *сохранившихся двух полосах* карбоксигемоглобина, между ними появляется *большее или меньшее затемнение* — полоса восстановленного гемоглобина¹.

Химическое исследование. 1. Испытуемую кровь и параллельно с ней *нормальную кровь* (из бычьей печени) разбавляют водой (например, 2—5 мл крови смешивают со 100 мл воды). При этом кровь, содержащая *карбоксигемоглобин*, имеет *яркокрасный цвет*.

Нормальная кровь приобретает более или менее выраженный буроватый оттенок.

2. К разбавленным пробам (1:100) испытуемой и нормальной крови прибавляют равный объем 30% раствора едкого натра: *нормальная кровь* принимает зеленовато-черную окраску, кровь с окисью углерода *сохраняет розовую окраску*.

3. К разбавленным пробам (1:4) *исследуемой и нормальной* крови прибавляют приблизительно три объема 1% раствора тан-

¹ Для этого очень удобны ручные спектроскопы.

вила и взбалтывают: нормальная кровь принимает серую окраску, кровь с окисью углерода сохраняет розовый цвет.

4. К разбавленным пробам (5:100) нормальной и испытуемой крови прибавляют равные объемы 20% раствора ферроцианата калия $K_4Fe(CN)_6$ и 2 мл разведенной (1:2) уксусной кислоты: нормальная кровь буршет, кровь с окисью углерода сохраняет розовую окраску.

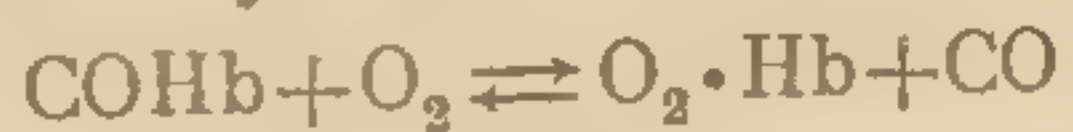
5. Нормальная кровь, смешанная с 5 частями свиного уксуса (раствора основного ацетата свинца), принимает грязнозеленое окрашивание, кровь с окисью углерода сохраняет свой цвет.

6. Нормальная кровь по разбавлении формалином¹ спустя короткое время принимает грязнобурую окраску, кровь с окисью углерода сохраняет свой красный цвет в течение нескольких недель (способ сохранения).

Все перечисленные реакции можно производить, смочив разведенной кровью белую фильтровальную бумагу, а затем нанеся на нее реактивы.

Все эти испытания уступают по чувствительности спектроскопическому методу.

Для проверки может быть применено вытеснение окиси углерода из крови током воздуха:



и поглощение снова разведенной нормальной кровью.

Медленное пропускание производится в течение 3—4 часов.

Между склянками Дрекселя, содержащими кровь с окисью углерода и нормальную кровь, ставятся склянки Тищенко с суспензией гидрата закиси железа для поглощения избытка кислорода².

Такое же вытеснение применяется и для количественного определения окиси углерода в крови.

Открытие окиси углерода в воздухе³. Для открытия окиси углерода в воздухе может служить поглощение ее из воздуха бычьей кровью и дальнейшее исследование этой крови.

20 л воздуха просасывают при помощи асиратора сначала через ряд склянок Тищенко с суспензией гидрата закиси железа, затем через 5 мл разведенной бычьей крови. Обработанную

¹ Всегда производят параллельно исследования нормальной крови (например, взятой из бычьей печени).

² Приготавливают раствор железного купороса ($FeSO_4$) на свежеспрокипяченной воде и такой же раствор едкого натра. Оба раствора смешивают в склянках Тищенко, причем образуется полужидкая масса. Через эти склянки и пропускается воздух по вытеснению им окиси углерода (поглощается избыток кислорода).

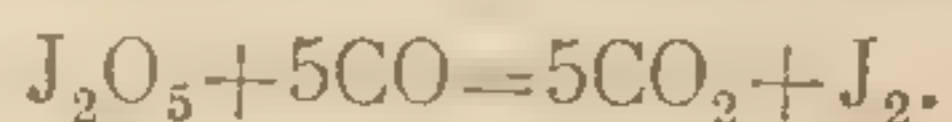
Щелочной раствор пирогаллола не может здесь быть применен, так как он сам образует некоторое количество окиси углерода.

Вместо суспензии гидрата закиси железа по М. Никлу для поглощения кислорода можно пользоваться раствором гидросернистого натрия ($Na_2S_2O_4$).

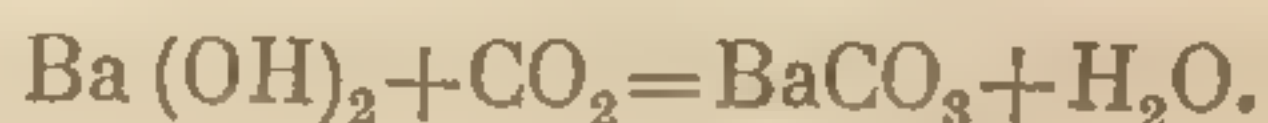
³ Описание принадлежит О. Д. Хализовой.

таким образом кровь исследуют спектроскопически и химически, сравнивая с нормальной кровью.

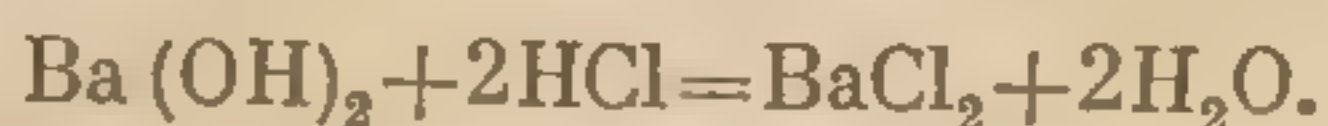
Количественное определение окиси углерода в воздухе. Сущность метода. Метод основан на окислении окиси углерода подноватым ангидридом и определении образовавшегося угольного ангидрида. Реакция протекает по уравнению:



Образовавшийся угольный ангидрид поглощается раствором едкого барита:



Избыточный едкий барит оттитровывается (микротитрование) соляной кислотой:



Аппаратура. 1. Для отбора проб воздуха: а) Бутыль на 1—2 л, в которую вставлена пробка с двумя стеклянными трубками.

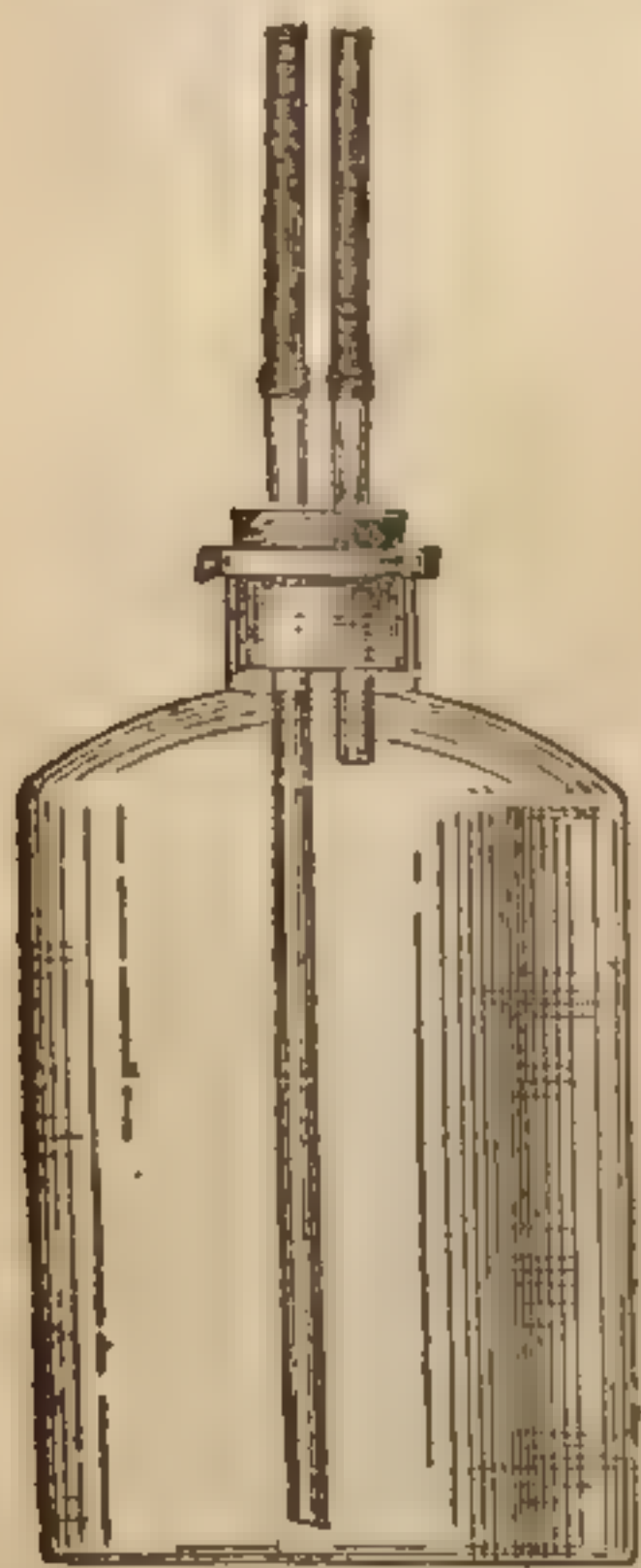


Рис. 53.

Одна длинная доходит почти до дна бутылки, другая короткая кончается под пробкой. На оба верхних конца трубок бутылки надеты короткие резиновые трубки (5—7 см), снабженные стеклянными палочками и винтовыми зажимами (рис. 53). б) Футбольные камеры. в) Велосипедный насос. г) Грушевидный резиновый баллончик.

2. Аппарат для окисления окиси углерода до угольного ангидрида (рис. 54) содержит следующие части: а) электрическая печь с реостатом.

Электрическая печь изготавливается из шамотной глины с примесью волокнистого асбеста — несколько сжатый стакан размером 150·50·30 мм. Стакан формируют на болванке и снимают полувysохшим. Вполне высохшую форму обматывают 4 м никелиновой проволоки диаметром 0,1 мм. Обмотку покрывают слоем глины с асбестом.

Печь должна держать температуру не ниже 150°.

Реостат для регулирования температуры нагрева печи состоит из четырех валиков, сделанных из того же металла, что и электрическая печь.

На каждый валик намотано 0,75 м проволоки диаметром 0,15 мм. Реостату придан движок с дополнительным реостатом, на который намотано 2,5 м проволоки диаметром 0,2—0,3 мм.

б) Пять стеклянных U-образных трубок (размеры см. ниже). в) Две очистительные колонки. г) Микропоглотительные приборы

(рис. 55)— 20 штук. д) Манометр ртутный открытый. е) Тройник. ж) Термометр на 250° .

Перечисленные части смонтированы на деревянной доске следующим образом: на задней стороне доски укреплены две очистительные колонки (рис. 54).

Первая колонка, с которой начинается поступление исследуемого воздуха, заполняется пемзой, смоченной концентрированной серной кислотой.

Вторая колонка заполняется кусочками едкого натра.

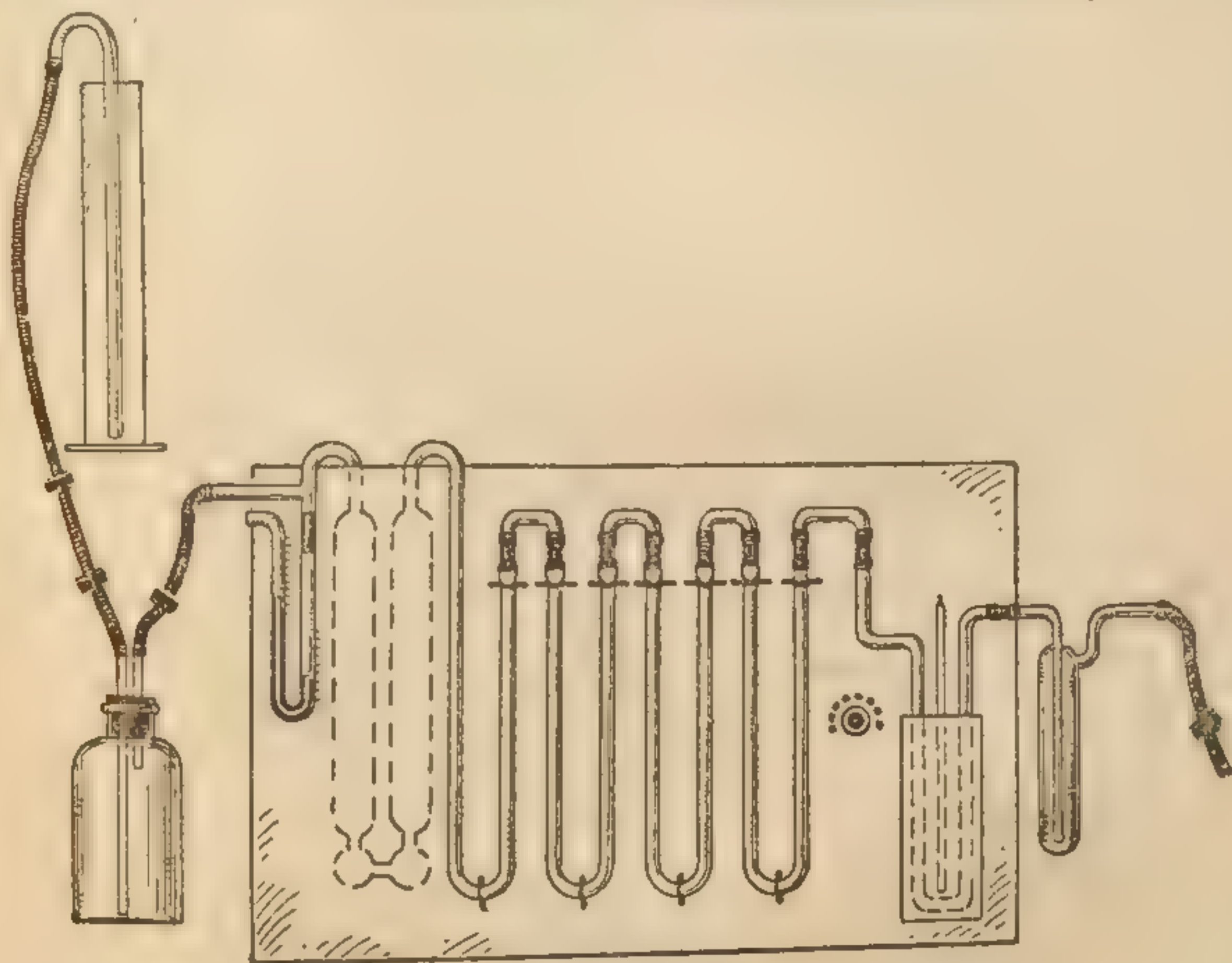


Рис. 54.

На лицевой стороне доски укрепляется манометр и дополнительные очистительные трубки. Первые две трубки заполняются небольшими кусочками едкого натра, третья трубка заполняется силикагелем и четвертая трубка заполняется на $\frac{2}{3}$ едким натром и $\frac{1}{3}$ — стеклянной ватой.

Все четыре трубки высотой 200 мм, диаметром 13 мм. Трубки у концов сужены до 8 мм и соединены между собой с помощью небольших U-образных трубок, подогнанных встык.

Пятая U-образная трубка высотой 120 мм, диаметром 7 мм, заполняется гранулированным подноватым ангидридом, который окисляет окись углерода.

Трубку с подноватым ангидридом помещают в электрическую печь с реостатом, где при температуре $140-150^{\circ}$ происходит окисление окиси углерода до угольного ангидрида.

Выделяющийся по реакции под улавливают твердым иодидом калия или же ртутью, помещенными в поглотительный прибор (рис. 48).

Все стеклянные трубки соединяют между собой резиновыми трубками. Аппарат проверяют на герметичность. Для этого длинную трубку бутылки (рис. 54) присоединяют с помощью резиновой трубки к сифону, помещенному в мерный цилиндр с водой.

Цилиндр укрепляется неподвижно на полке. Открыв винтовой зажим на резиновой трубке сифона и зажим на длинной трубке бутылки, дают возможность войти в бутылку некоторой части воды. Этим создают давление в бутылке.

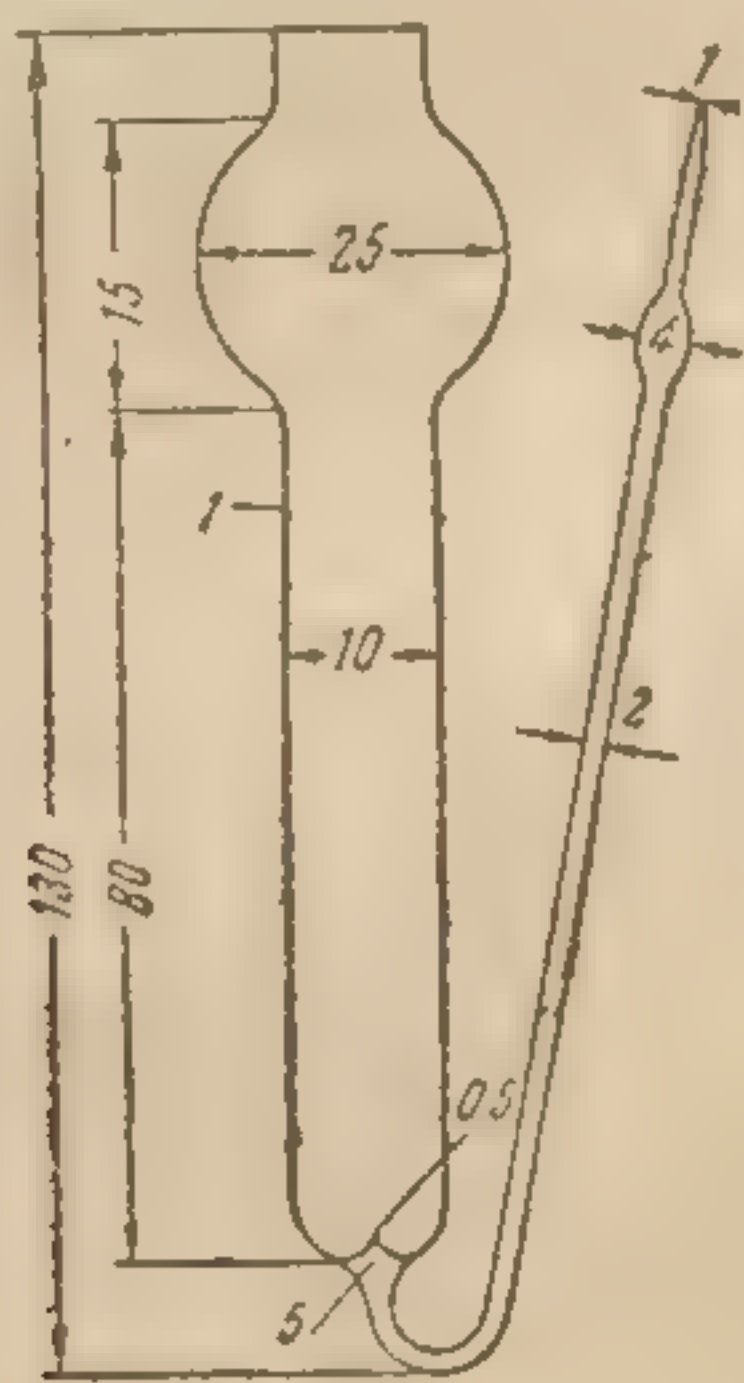


Рис. 55.

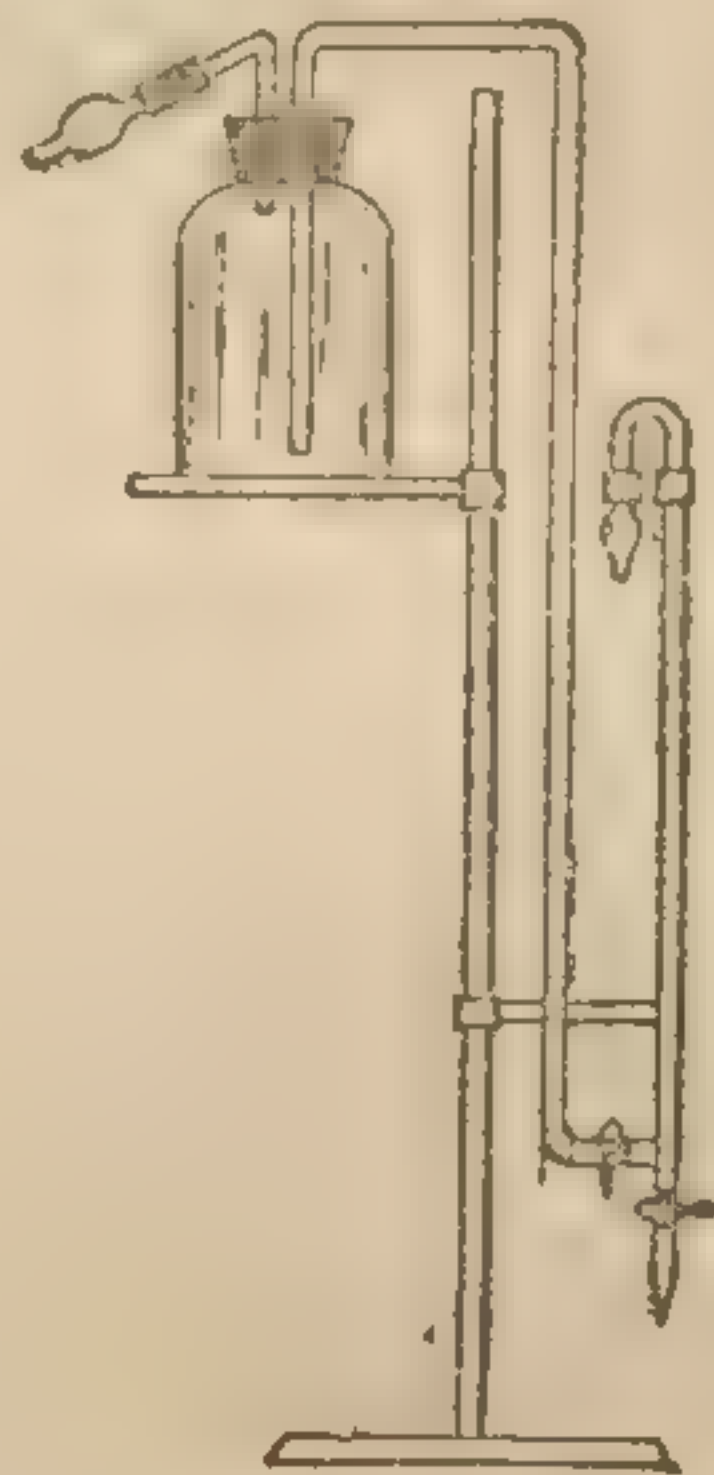


Рис. 56.

Если бутылка герметична, вода установится на определенном уровне.

Далее короткую трубку бутылки присоединяют к аппарату, открывают остальные зажимы, за исключением последнего зажима, находящегося на резиновой трубке между поглотителем с иодидом калия и микропоглотителем. Воды в бутылку должно поступить очень немного, она установится на определенном уровне только в том случае, если аппарат герметичен.

Если вода не устанавливается на определенном уровне, аппарат не герметичен. Необходимо устранить неплотности последовательным выключением отдельных частей аппарата или же смочить мыльной водой поочередно все места соединений с резиновыми трубками. По выбивающимся пузырькам воздуха находят неплотность и ликвидируют ее.

3. Пневматическая микробюретка, представляющая собой пипетку с наименьшим, по возможности внутренним, диаметром на 2 мм, с делениями на 0,01 мл, с оттянутым капиллярным концом

снизу. Верхняя часть пипетки при помощи узкой резиновой трубки присоединена к резиновой груше, помещенной между пластинкой микровинта и деревянной подставкой. Сдавливая грушу при помощи микровинта, вытесняют из нее воздух. Обратным движением винта расширяют грушу, и жидкость из сосуда, подвешенная к концу бюретки, поднимается вверх. Кончик микробюретки должен быть погружен в жидкость во все время заполнения микробюретки жидкостью. В противном случае в микробюретку попадают пузырьки воздуха.

4. Бутыль на 2—3 л для раствора едкого барита монтируется следующим образом (рис. 56): бутыль закрывают резиновой пробкой с двумя отверстиями. Одно служит для трубки с натровой известью с целью защиты раствора от углекислоты, другое — для сифона, соединяющего раствор с пипеткой для наполнения поглотителей. Пипетка берется на 2 мл с делением на 0,01 мл. Верхний конец пипетки зажимается трубкой с натровой известью. К нижнему концу пипетки при помощи резиновой трубки присоединяют тройник. Боковая трубка его присоединена к сифону бутылки с баритом. Затвором служит бусинка или зажим. К нижнему концу тройника присоединена резиновая трубка с оттянутым концом, на соединительной трубке которого также имеется бусинка или зажим.

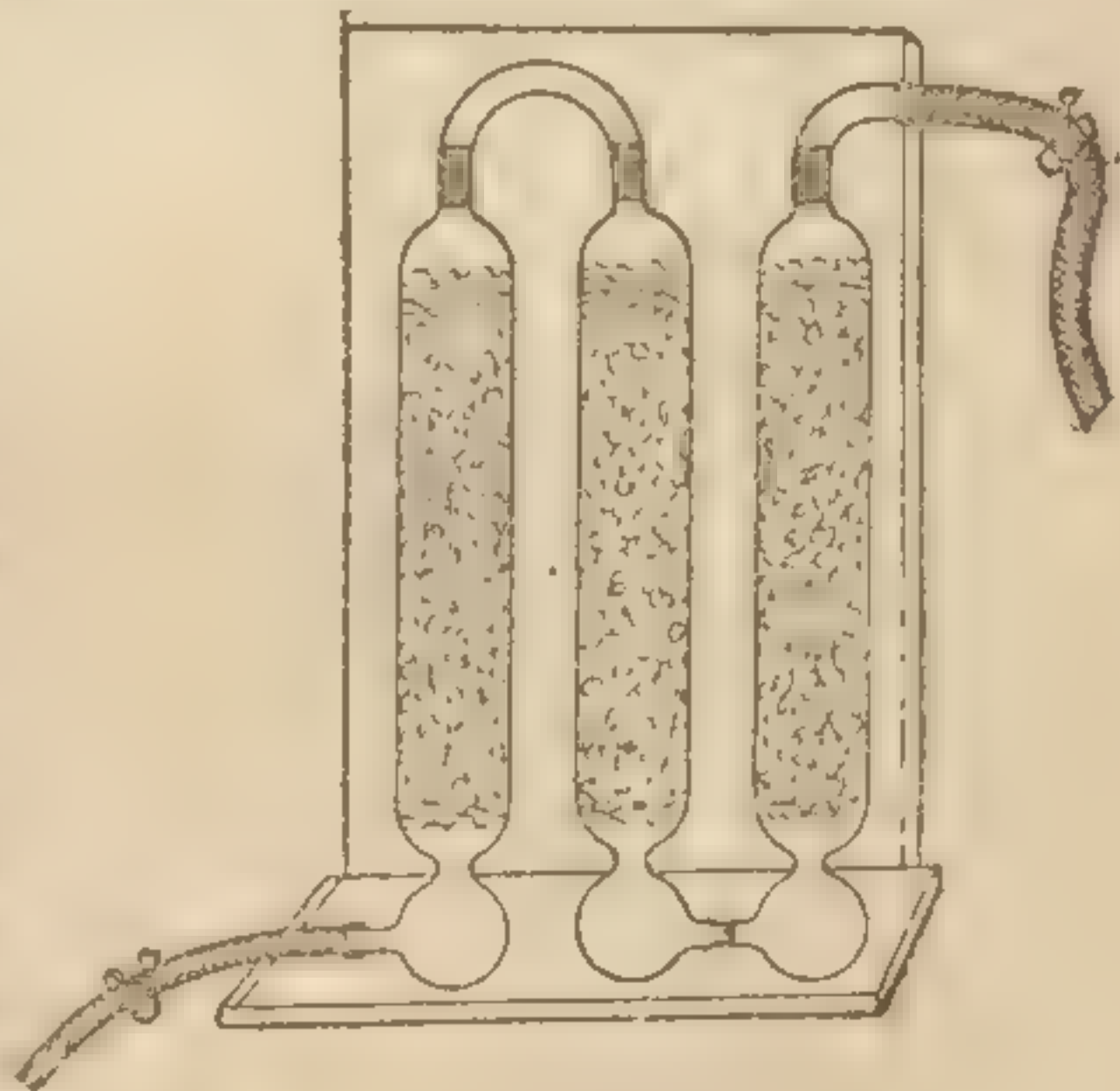


Рис. 57.

5. Очистительная система, состоящая из трех колонок (рис. 57). Первая колонка, с которой начинается поступление воздуха, наполнена пемзой, смоченной концентрированной серной кислотой; вторая и третья — наполнены едким натром или кали и силикагелем.

Основание колонок покрывают небольшим слоем стеклянной ваты. В колонку с силикагелем, из которой воздух будет непосредственно поступать в микропоглотитель, помещают небольшой слой гигроскопической ваты, чтобы задержать пыль, которая может быть увлечена из колонок током воздуха.

Все три колонки соединяют между собой резиновой трубкой и прикрепляют неподвижно к деревянной доске.

Нижняя выводная трубка первой из колонок при помощи резиновой трубки присоединена к нижней пустой первой бутылке аспиратора. Вторую бутылку аспиратора с водой ставят выше для создания напора воздуха.

К третьей колонке присоединяют капиллярную резиновую трубку с микрозажимом.

6. Микропоглотители и соединительные трубки для них. 7. Градуированный цилиндр емкостью в 1 л. 8. Подставка для микропоглотителей. 9. Соединительные трубки. 10. Зажимы винтовые, резиновые трубки разного диаметра, стеклянные бусы, палочки. 11. Капельница.

Реактивы и растворы. Все реактивы должны быть химически чистыми. Вода применяется дистиллированная.

1. 0,02 н. раствор едкого барита. 2. 0,02 н. раствор соляной кислоты. 3. Подноватый ангидрид. 4. Фенолфталеин. 5. Хлорид бария. 6. Едкий натр или едкое кали. 7. Пемза гранулированная, промытая и прокаленная. 8. Серная кислота уд. в. 1,84. 9. Силикагель. 10. Стеклянная и гигроскопическая вата. 11. Иодид калия. 12. Ртуть металлическая очищенная. 13. Спирт этиловый.

Приготовление реактива. Приготовление раствора 0,02 н. едкого барита. Для приготовления 0,02 н. раствора едкого барита применяют свежепрокипяченную дистиллированную воду. Воду кипятят $1\frac{1}{2}$ —2 часа для удаления угольного ангидрида. В колбе, в которой производится кипячение воды, заранее подбирается пробка с двумя трубками: одна кончается под пробкой, вторая, длинная, трубка представляет собой сифон и доходит почти до дна бутылки. Оба конца внешних трубок закрыты хлоркальциевыми трубочками с натронной известью.

После кипячения в горячую воду прибавляют хлорид бария из расчета 10 г хлорида бария на каждый литр воды и 4—4,5 г едкого барита (несколько больше, чем требуется по расчету — 3,45 г, так как часто едкий барит загрязнен карбонатом бария). Колбу закрывают пробкой с сифоном и осторожно взбалтывают раствор. Когда раствор отстоится (1—2 дня), его сифонируют от осадка в бутылку, предварительно продутую воздухом, лишенным угольного ангидрида, для чего применяется очистительная система.

На следующий день после отстаивания раствора барита устанавливают его титр. В качестве исходного раствора для установления титра барита применяют 0,02 н. раствор соляной кислоты. Титр барита должен соответствовать титру соляной кислоты, т. е. на 2 мл едкого барита должно расходоваться при титровании не более 2 мл соляной кислоты. Титрование барита производится в противотоке воздуха, лишенного угольного ангидрида при помощи очистительной системы.

Приготовление фенолфталеина. 0,5 г фенолфталеина растворяют в 100 мл этилового спирта и прибавляют 50 мл воды.

Приготовление подноватого ангидрида. Порошкообразный подноватый ангидрид помещают в фарфоровую чашечку и слегка увлажняют дистиллированной водой. Чашечку с подноватым ангидридом помещают на водяную баню. По мере выпаривания воды производят помешивание стеклянной палочкой, в результате чего образуются гранулированные кусочки подноватого ангидрида.

Гранулированный подноватый ангидрид в количестве 8—10 г помещают в U-образную трубку (рис. 54) попеременно со стеклянной ватой во избежание закупорки трубки. Далее эту трубку включают в аппарат для определения окиси углерода и через всю систему продувают чистый воздух в течение 1—2 часов при температуре 200°. Точно таким же образом может быть получен иодноватый ангидрид из иодноватой кислоты.

Приготовленный подноватый ангидрид годен для употребления в течение продолжительного времени.

Отбор проб воздуха. Отбор проб воздуха производится в одно-двухлитровые бутылки (рис. 53), предварительно смонтированные и проверенные на герметичность.

На производстве бутылки при помощи воронки заполняются водой доверху. Отбор пробы осуществляется путем постепенного выливания воды в месте отбора пробы. Бутылку при этом заполняет исследуемым воздухом. После этого внешние концы трубок бутылки закрывают стеклянными палочками и винтовыми зажимами. В таком виде забранная проба воздуха доставляется в лабораторию и может храниться 4—5 дней.

Удобно пробы забирать в футбольные камеры, проверенные на герметичность, накачивая в них воздух при помощи резинового баллончика или насоса. Камеры перед отбором пробы промывают исследуемым воздухом, т. е. несколько раз накачивают немного исследуемого воздуха в камеру, после чего сжимают камеру, выпускают воздух и приступают к отбору пробы воздуха заполнением камеры.

Пробы воздуха в футбольных камерах могут сохраняться больше 2—3 дней. Для анализа воздух из футбольной камеры переводится в бутылку. Для этого бутылку (рис. 53), смонтированную и проверенную на герметичность, заполняется водой. К короткой трубке сифона присоединяется футбольная камера, открываются зажимы. В результате вытекания воды через длинную трубку бутылка заполняется исследуемым воздухом.

Определение. Перед началом анализа исследуемого воздуха устанавливается соотношение растворов едкого барита и соляной кислоты. Микропоглотители (рис. 58) продувают в течение одной минуты током воздуха, лишенного угольного ангидрида, с применением очистительной системы, для чего узкий конец микропоглотителя присоединяют к резиновой трубке очистительной системы, затем микропоглотитель ставят вертикально под кончик

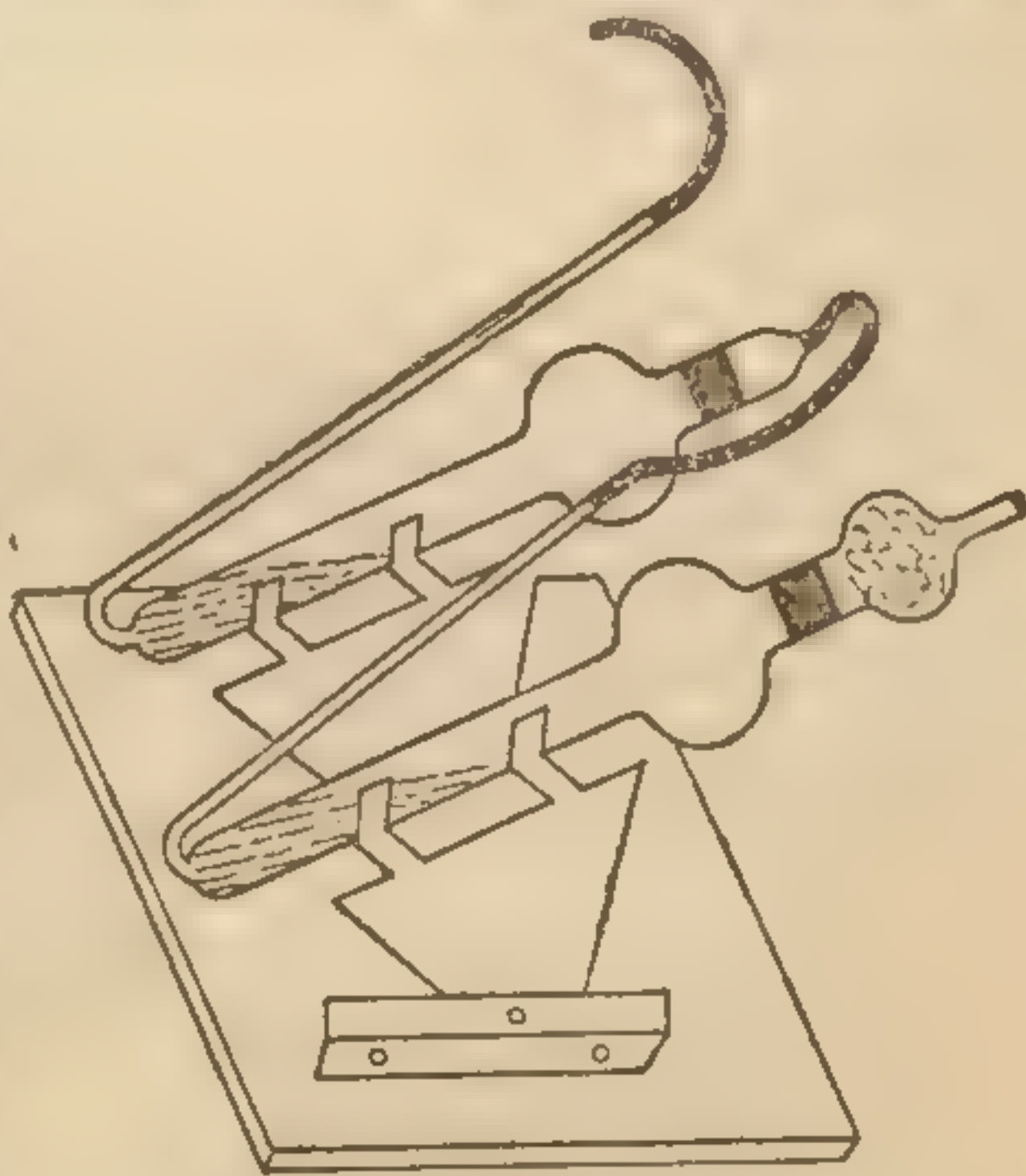


Рис. 58.

пипетки, наполненной баритом, и под током воздуха, лишенного угольного ангидрида, вносят в микропоглотитель 2 мл барита и одну каплю фенолфталеина. Ток воздуха следует регулировать так, чтобы жидкость не разбрызгивалась и не попадала в расширенную часть микропоглотителя. Сначала наполняют один микропоглотитель, затем на широкий конец его надевают соединительную трубку, которую вторым концом присоединяют к узкой трубке второго микропоглотителя. Не прекращая тока воздуха, наполняют баритом таким же образом второй микропоглотитель.

Широкий конец второго микропоглотителя из предосторожности защищают трубкой с патронной известью. Далее в сухую пневматическую микробюретку набирают 2 мл раствора 0,02 н. соляной кислоты (п. 2) и титруют 0,02 н. раствором едкого барита, начиная со второго микропоглотителя в токе воздуха, лишенного угольного ангидрида. Конец титрования (обесцвечивания раствора) наблюдают на белом фоне.

По окончании титрования кончик бюретки вытирают кусочком фильтровальной бумаги. Согласно условиям приготовления растворов (соляной кислоты и едкого барита), на 2 мл едкого барита не должно расходоваться более 2 мл соляной кислоты. Параллельные определения могут отличаться между собой не более чем на 0,01 мл соляной кислоты.

Для выполнения анализа необходимо установить «титр аппарата».

Под «титром аппарата» следует понимать контрольный опыт. Для этого и пользуются чистым, заведомо свободным от окиси углерода воздухом.

В бутыл, смонтированную для отбора пробы воздуха, забирают чистый воздух. Бутыл присоединяют через короткую трубку к аппарату. Длинная трубка бутыл соединяется с сифоном мерного цилиндра. Герметичность бутыл и герметичность аппарата проверяются, как указано выше.

Для проведения контрольного опыта аппарат нагревают до температуры 140—150°.

Затем аппарат заполняют 400 мл чистого воздуха в течение 15—20 минут, открыв при этом все зажимы. Далее последний зажим, находящийся на резиновой трубке, от поглотителя с иодидом калия (или ртутью) закрывают, замечают установившийся уровень воды в цилиндре или бутыл с чистым воздухом, если последняя градуированная. После этого присоединяют к свободному концу резиновой трубки два микропоглотителя с едким баритом по 2 мл в каждом и, открывая зажим, пропускают 500 мл чистого воздуха в течение часа.

Наполнение микропоглотителя едким баритом производится под током воздуха, лишенного угольного ангидрида.

По окончании пропускания воздуха все зажимы, имеющиеся на аппарате, закрывают и, переключив микропоглотители с баритом к очистительной системе, производят титрование соляной

кислотой под током воздуха, лишенного угольного ангидрида. Титр барита при определении «титра аппарата» всегда получается несколько ниже, чем при непосредственном титровании барита. Это снижение не должно превышать 0,01—0,02 мл соляной кислоты. Если «титр аппарата» не отвечает этому требованию, аппарат необходимо продувать еще раз чистым воздухом. «Титр аппарата» необходимо устанавливать ежедневно перед производством анализа. Полученные данные записывают для дальнейшего расчета.

П р и м е ч а н и е. В случаях затруднений с получением чистого воздуха, свободного от окиси углерода, можно очистить воздух путем окисления окиси углерода до угольного ангидрида. Для этого между резиновой трубкой, подающей наружный воздух, и верхней бутылкой аспиратора следует включить трубку с иодоватым ангидридом, помещенную в электропечь аналогичной печи, применяемой в аппарате для окисления. Такой очищенный воздух должен применяться как для определения «титра аппарата», так и для продувки аппарата — удаления из него окиси углерода. После определения «титра аппарата» приступают к анализу исследуемого воздуха. Операция эта совершенно аналогична описанному ходу определения «титра аппарата».

Бутыль с исследуемым воздухом присоединяется через короткую трубку к аппарату. Длинная трубка бутылки соединяется с сифоном мерного цилиндра.

Герметичность бутылки и герметичность аппарата проверяются, как указано выше (раздел III).

Температура печи должна быть 140—150°. Далее заполняют аппарат 400 мл исследуемого воздуха в течение 15—20 минут, открыв при этом все зажимы как на бутылке, так и у аппарата. После этого последний зажим, находящийся на резиновой трубке, от поглотителя с иодидом калия (ртутью) закрывают, замечают установившийся уровень воды в цилиндре или в бутылке с пробой воздуха, если бутылка градуирована. Затем присоединяют к свободному концу резиновой трубки аппарата 2 микропоглотителя, последовательно наполненных едким баритом. Едкий барит наливают в каждый микропоглотитель, как и в контрольной пробе, в количестве 2 мл. Присоединение к аппарату производится так же, как и при определении «титра аппарата», т. е. узкий конец первого микропоглотителя присоединяется к резиновой трубке, идущей от аппарата. К первому микропоглотителю присоединяется второй (рис. 58), закрытый предохранительной трубкой с ватроной известью. После этого открывают зажим на резиновой трубке, выходящей из аппарата, и пропускают 500 мл исследуемого воздуха в течение часа. По окончании пропускания исследуемого воздуха все зажимы, имеющиеся на системе, закрывают и, переключив микропоглотители с едким баритом к очистительной системе (рис. 57), производят титрование (каждый микропоглотитель титруют отдельно), начиная со второго микропоглотителя.

Титрование производят соляной кислотой под током воздуха, лишенного угольного ангидрида. Для дальнейшего расчета записывают количество соляной кислоты, ушедшее на титрование едкого барита в каждом микропоглотителе отдельно.

Второй микропоглотитель является контрольным. Данные титрования второго микропоглотителя должны совпадать или мало отличаться от первоначально установленного «титра аппарата».

Основная часть угольного ангидрида, образовавшегося при окислении окиси углерода, должна быть поглощена в первом микропоглотителе.

Расчет. Вычисление результатов анализа производят по формуле:

$$x = \frac{(A_1 - A) \cdot 0,28 \cdot K \cdot 1\,000}{v_0},$$

где: x — количество миллиграммов СО в 1 л воздуха;

A_1 — «титр аппарата» (количество миллилитров соляной кислоты, ушедшей на титрование 2 мл барита при пропускании через аппарат чистого воздуха);

A — количество миллилитров соляной кислоты, ушедшей на титрование 2 мл барита, после пропускания через аппарат исследуемого воздуха;

K — поправка для 0,02 н. соляной кислоты;

0,28 — количество миллиграммов окиси углерода, эквивалентное 1 мл 0,02 н. соляной кислоты;

v_0 — объем воздуха, взятого для анализа, в миллилитрах; объем приведен к нормальным условиям (стр. 309).

Примечание. Микропоглотители после анализа тщательно промывают узким ершиком, сильной струей водопроводной воды и дистиллированной водой, после чего сушат в сушильном шкафу. Если стекло микропоглотителя становится от карбоната бария слегка мутным, микропоглотители погружают на несколько часов в 5—10% раствор соляной кислоты, затем тщательно промывают их, как указано выше.

Чувствительность и точность метода. При титровании каждого микропоглотителя из пневматической микробюретки чувствительность метода в определяемом объеме исследуемой пробы составляет 0,0028 мг.

Точность метода в определяемом объеме исследуемой пробы составляет 0,005 мг.

Токсикологическое значение. Отравления окисью углерода чрезвычайно часты. Раннее закрытие печей, чугунные печи, пропускающие в накаливаемом состоянии окись углерода, каминные, снабженные вьюшками, жаровни, угольные утюги — обыкновенные источники отравления окисью углерода в домашнем быту. Утюги могут быть причиной отравлений в различного рода швейных мастерских, прачечных и т. д.

Обр
ния, пр
нии сто
сто в
гдечь п

Но
содерж
труб, п
охлажд
жилые
тильной
помеще

Опы
ядовит
Утеч
нитель

Осо
при де
содерж

При
артилл
тах в
окиси у

В с
считат
честв
вления

В т
смерти
гих сл

Отк
лепа в
воздух
с сусп
и водн
си мед
или к
стой м

Пр
нитрат
приба
бавля
гидрон

Образование окиси углерода как неполного продукта сгорания, продукта восстановления угольного ангидрида при прохождении его через раскаленный уголь ($\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$), что имеет место в доменных печах, в литейных мастерских и т. д., может повлечь профессиональные отравления¹.

Но наиболее часто происходят отравления окисью углерода, содержащейся в светильном газе. Часто при порче газопроводных труб, проложенных в земле, особенно зимой, при неравномерном охлаждении почвы, светильный газ диффундирует через почву в жилые дома. Поглощение почвой пахучих составных частей светильного газа делает возможным незаметное поступление его в помещение, занятое людьми.

Опыты на животных показывают, что воздух делается очень ядовитым при содержании 0,07—0,08% окиси углерода.

Утечка светильного газа в промышленных предприятиях сравнительно часто вызывает профессиональные отравления.

Особенно опасен так называемый «водяной газ», получаемый при действии перегретого пара на уголь ($\text{H}_2\text{O} + \text{C} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$); содержание CO в водяном газе доходит до 50%.

При разложении пироксилина, что имеет место при взрыве артиллерийских снарядов, мин во время войны и при горных работах в мирное время и т. д., образуется газ, содержащий 30% окиси углерода, что может повлечь массовые отравления.

В связи с развитием автомобильного движения необходимо считаться с поступлением в воздух городов значительных количеств окиси углерода. В литературе приводятся данные об отравлениях на улицах городов США с большим движением.

В трупе окись углерода была доказана спустя 122 дня после смерти (смерть последовала в атмосфере светильного газа). В других случаях CO не удавалось открыть спустя 25—40 часов.

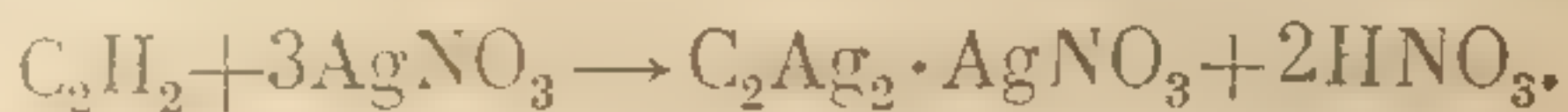
АЦЕТИЛЕН

Открытие и количественное определение. Для открытия ацетилена в крови (при смертельных отравлениях) его вытесняют током воздуха (лишенным кислорода пропусканием через ряд склянок с суспензией гидрата закиси железа, приготовленного из FeSO_4 и водного аммиака) и поглощают аммиачным раствором соли закиси меди: при наличии ацетилена получается красноватый осадок или красное окрашивание (коллоидальный раствор) ацетиленистой меди ($2\text{C}_2\text{Cu}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

Приготовление аммиачного раствора соли закиси меди. 1 г нитрата окиси меди растворяют в 75 мл прокипяченной воды, прибавляют 25 мл разведенного (10%) водного аммиака и прибавляют перед употреблением по каплям раствор 3 г солянокислого гидроксиламина ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) до обесцвечивания.

¹ В табачном дыме находятся значительные количества окиси углерода.

Определение ацетилена в воздухе¹. Метод основан на образовании комплексной соли ($C_2Ag_2 \cdot AgNO_3$) и на выделении азотной кислоты при действии ацетилена на спиртовой раствор нитрата серебра по реакции:



Реактивы. 1. Поглотительный раствор для ацетилена — 0,1 н. спиртовой раствор нитрата серебра (соответствующая навеска нитрата серебра растворяется в возможно малом количестве дистиллированной воды, имеющей нейтральную реакцию на фенолфталеин и на метиловый красный и доводится этиловым спиртом до метки).

2. 0,2% спиртовой раствор метилового красного.

3. Стандартный раствор из HNO_3 , 1 мл которого соответствует 0,013 мг C_2H_2 (стандартный раствор готовится из 0,1 н. раствора точно оттитрованной азотной кислоты, 1 мл которой соответствует 1,3 мг C_2H_2).

10 мл раствора HNO_3 разводят прокипяченной водой нейтральной реакции до 1 л. 1 мл такого раствора соответствует 0,013 мг C_2H_2 . Вместо 10 мл 0,1 н. раствора HNO_3 можно взять такое количество ее, чтобы при разведении получился стандартный раствор с содержанием 0,010 мг (вместо 0,013 мг) C_2H_2 в 1 мл.

4. Дистиллированная вода, лишенная кипячением CO_2 и потому имеющая нейтральную реакцию на метиловый красный (необходимо также проверить воду на фенолфталеин: щелочная вода непригодна для колориметрического определения ацетилена).

Забор проб. Исследуемый воздух пропускается через 4 газовых поглотителя. В первый налито 10 мл 20% раствора хромового ангидрида (CrO_3) для окисления и поглощения H_2S , PH_3 , AsH_3 , в остальных трех поглотителях содержится по 15 мл 0,01 н. спиртового раствора $AgNO_3$.

Воздух пропускается медленно, со скоростью 6 л в час (если простые газовые поглотители заменить поглотителями с шоттовской пластинкой, то скорость можно увеличить до 10—12 л в час).

Литраж зависит от предполагаемых концентраций ацетилена в воздухе (не менее 2 л и не больше 30).

Анализ. Из каждого поглотителя (за исключением первого с раствором CrO_3) берут по 5 мл жидкости и доливают до 10 мл кипяченой дистиллированной водой нейтральной реакции. Одновременно готовят стандартную шкалу. Стандартный раствор вносят в колориметрические пробирки в количествах от 0,1 мл (соответствует 0,0013 или 0,001 мг C_2H_2) до 1 мл (соответствует 0,013 или 0,01 мг C_2H_2) с интервалом в 0,3 мл. К стандартам приливают по 5 мл свежего поглотительного раствора и затем кипяченой дистиллированной водой нейтральной реакции доводят

¹ Описание определения принадлежит М. В. Нифонтовой.

до 10 мл. Затем к пробам и стандартам прибавляют точно по одной капле 0,2% раствора метилового красного (в контрольную, или нулевую, пробирку вливают 5 мл поглотительного раствора, 5 мл кипяченой дистиллированной воды и прибавляют каплю 0,2% раствора метилового красного). Пробирки встряхивают и колориметрируют (окраска различная, изменяющаяся от желтой через оранжево-красную до розовой).

Токсикологическое значение. Вследствие широкого применения ацетилена (получаемого разложением карбида кальция) при разного рода сварках некоторые количества его поступают в воздух; таким образом, создается возможность отравлений. Сохранение карбида кальция без должной защиты от следов влаги может вести к поступлению его в воздух складов и т. д. Существуют указания, что ядовитость ацетилена значительно повышается от его загрязнений, среди которых на первом месте стоит фосфористый водород (стр. 122).

СЕРНИСТЫЙ АНГИДРИД (SO_2)

(ИЛИ СЕРНИСТАЯ КИСЛОТА, ТАК КАК SO_2 , РАСТВОРЯЯСЬ В ВОДЕ, ДАЕТ H_2SO_3)

Токсикологическое значение. Сернистый ангидрид имеет широкое применение в технике. В связи с этим нужно считаться с возможностью отравления.

Так, например, массовое отравление имело место при взрыве баллонов с жидким SO_2 на дворе одной фабрики.

Являясь исходным материалом для приготовления серной кислоты, SO_2 при недостаточной работе органов охраны труда может вызвать профессиональные отравления. При горении каменного угля с большим количеством серы в воздух помещений поступает некоторое количество SO_2 ; выделение SO_2 может повлечь повреждение растительности в окрестностях фабрик и заводов, в связи с чем также возможны судебные процессы. Соли сернистой кислоты ядовиты вследствие выделения в желудке сернистого ангидрида. Прибавление сернистой кислоты и ее солей для консервирования пищевых продуктов является вредным и недопустимым.

В связи с нахождением сернистой кислоты в виноградных винах вследствие окуривания (стерилизации) винных бочек были установлены максимально допустимые количества SO_2 . Имеет большое значение определение SO_2 в пищевых продуктах. В связи со сказанным важно и количественное его определение.

В трупе сернистую кислоту открыть уже нельзя вследствие окисления ее в серную кислоту, соли которой являются составной частью организма.

Имеет большое значение количественное определение SO_2 в воздухе рабочих помещений, первым признаком присутствия ко-

торого является своеобразный запах (запах горячей серы). Раздражение дыхательных путей отмечается уже при содержании в воздухе от 0,0005 до 0,001 объемных процентов SO_2 , а 0,003% уже могут вызвать отравление.

Открытие и количественное определение. Открытие SO_2 основано на поглощении его окислителями и нахождении образующейся при этом серной кислоты. При исследовании воздуха предварительно определяют, не содержит ли воздух паров серной кислоты. Для этого воздух пропускают через воду и содержащую окислитель жидкость испытывают на сульфат-ионы (SO_4^{2-}). При исследовании различных объектов (внутренних органов, копченого мяса, консервов и т. д.) их помещают в колбу, заткнутую пробкой с двумя трубками, одна из которых, доходящая до дна колбы, соединена с промывной склянкой аппарата Киппа для получения угольного ангидрида, другая — с приемниками для поглощения сернистого ангидрида. Последние представляют две склянки Дрекслера с раствором ноды в присутствии подида калия.

Угольный ангидрид пропускают *медленно* (так, чтобы можно было считать пузырьки).

Для качественного открытия по окончании пропускания (1—2 часа) кипячением удаляют оставшийся иод, жидкость подкисляют соляной кислотой и осаждают образовавшуюся серную кислоту (ион SO_4^{2-}) хлоридом бария.

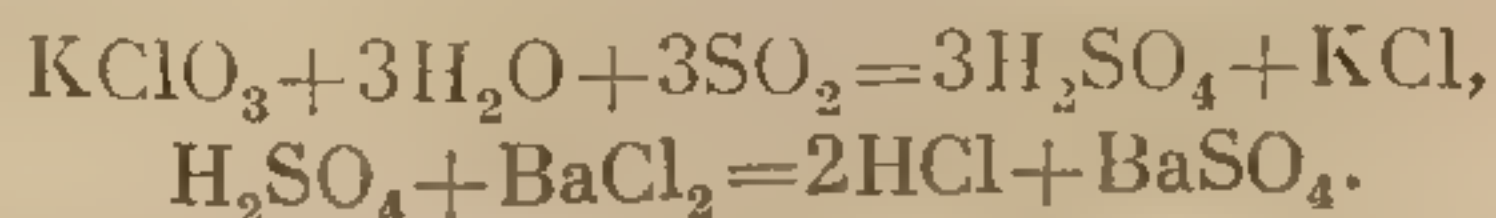
Окисление сернистого ангидрида удобнее производить хлоратом калия, бертолетовой солью; для этого через раствор KClO_3 , не содержащий сульфатов и хлоридов, пропускают ток газа. При наличии SO_2 идет реакция:



Ион серной кислоты SO_4^{2-} и ион Cl^- определяют нефелометрически, переводя их соответственно в BaSO_4 и AgCl , в одинаковые со стандартными растворами условия (см. ниже).

Определение сернистого ангидрида в воздухе. Метод основан на окислении сернистого ангидрида до серной кислоты и нефелометрическом определении последней с раствором хлорида бария.

Реакция протекает по следующей схеме:



Реактивы и растворы. Все употребляемые реактивы должны быть химически чистыми. Вода дистиллированная.

1. Стандартный раствор K_2SO_4 , 1 мл которого отвечает 0,1 мг сернистого газа. Для этого 0,027 мг K_2SO_4 растворяют в 100 мл дистиллированной воды. 2. 5% раствор хлората калия (KClO_3), приготовленный из перекристаллизованной соли. 3. 10% раствор хлорида бария. 4. 0,1 н. раствор соляной кислоты.

Все рас
сульфат по
Отбор
рида из в
ных погло
вают по 10
Воздух
Для ан
от концен
Анализ
В две п
тительного
2. При
Пригот
лориметри
раствора, с
сернистого
(слепого с
Во все
5 мл раст
3. Неф
В каж
ляют по 1
твора хло
Через
растворов
Проба
Расчет
в миллигр

где: a —

b —

2 —

v_0 —

(стр. 30

Обнар

0,01 мг

Метод

жет быт

мешают

Все растворы и дистиллированная вода не должны содержать сульфат-иона.

Отбор проб на производстве. Поглощение сернистого ангидрида из воздуха производится в два последовательно соединенных поглотительных прибора, в которые предварительно наливают по 10 мл раствора хлората калия.

Воздух аспирируется со скоростью до 30 л в час.

Для анализа отбирают от 10 до 15 л воздуха, в зависимости от концентрации присутствующего газа.

Анализ пробы. 1. Подготовка пробы к анализу.

В две колориметрические пробирки валивают по 5 мл поглотительного раствора из каждого поглотительного прибора.

2. Приготовление стандартной шкалы.

Приготавливают шкалу из стандартного раствора: в ряд колориметрических пробирок наливают количества стандартного раствора, соответствующие 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,07; 0,09 мг сернистого газа. Одна пробирка оставляется для «холостой» пробы (слепого опыта) — стандартный раствор в нее не наливается.

Во все пробирки шкалы и в слепой опыт наливают до объема 5 мл раствора бертолетовой соли (поглотительный раствор).

3. Нефелометрирование проб.

В каждую пробирку шкалы и в исследуемые пробы прибавляют по 1 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты и по 2 мл 10% раствора хлорида бария.

Через 5—10 минут производят сравнение степени помутнения растворов в исследуемой пробе со стандартной шкалой.

Проба (слепой опыт) должна быть прозрачной.

Расчет анализа. Количество сернистого газа, выраженное в миллиграммах, в 1 л воздуха рассчитывается по формуле:

$$x = \frac{(a+b) \cdot 2}{v_0}$$

где: a — количество сернистого газа в миллиграммах, найденное в 5 мл раствора первого поглотительного прибора;

b — количество сернистого газа в миллиграммах, найденное в 5 мл раствора второго поглотительного прибора;

2 — коэффициент пересчета на все количество растворителя в поглотительных приборах;

v_0 — объем воздуха, взятого для анализа, в литрах, приведенный к нормальным условиям температуры и давления

(стр. 309).

Обнаруживаемое количество сернистого ангидрида составляет 0,01 мг в определяемом объеме. Точность определения — 0,01 мг.

Метод не специфичен. Все соединения, в которых сера может быть окислена 5% раствором хлората калия до иона SO_4^{2-} , мешают определению.

В воздухе рабочей зоны производственных помещений предельно допустимое содержание 0,02 мг сернистого ангидрида в 1 л воздуха (ГОСТ 1324-47).

Определение сернистого ангидрида и серной кислоты при совместном присутствии¹. Воздух на производстве пропускают через 5% раствор бертолетовой соли и анализ производят, как указано выше. Полученный результат представляет суммарное содержание SO_2 и иона сульфата в пересчете на SO_2 в миллиграммах (a мг в 1 л воздуха).

В другой порции исследуемого раствора (5 мл поглотительной жидкости из каждой трубки) определяют содержание иона хлора, пересчитывая на всю пробу и на 1 л воздуха.

1 мг иона хлора соответствует 5,7 мг сернистого ангидрида. Найденное количество (b) представляет собой содержание сернистого газа в 1 л исследуемого воздуха.

Величина $(a - b) \cdot 1,5$ представляет собой количество серной кислоты в миллиграммах, обнаруженной в 1 л исследуемого воздуха;

a — суммарное содержание SO_2 и SO (в пересчете на SO_2) в 1 л воздуха;

b — содержание SO_2 в 1 л воздуха;

1,5 — коэффициент для перечисления SO_2 в H_2SO_4 .

Если серная кислота содержится в воздухе в виде тумана, поглощение производят в поглотитель Алексеевой (рис. 49), наполненный 10 мл 5% раствора бертолетовой соли. Анализ производится, как описано выше.

СЕРОВОДОРОД (H_2S)

Токсикологическое значение. Сероводород может вызвать профессиональные отравления. Отравления, иногда наблюдаемые при работе в сточных колодцах, часто обусловлены действием сероводорода.

Ядовитое действие сероводорода наступает уже при содержании в воздухе 0,06%. При больших концентрациях могут наступить и смертельные отравления.

Химическое открытие во внутренних органах трупа сероводорода, вызвавшего отравление, обыкновенно не может иметь места вследствие образования его при разложении белковых тел.

В исключительно свежих случаях отсутствие аммиака при наличии большого количества H_2S является характерным признаком, указывающим на возможность отравления сероводородом.

При химическом исследовании внутренних органов их помещают в колбу, отверстие которой закрывают пробкой; к нижней по-

¹ Описание определения принадлежит М. В. Нифонтовой.

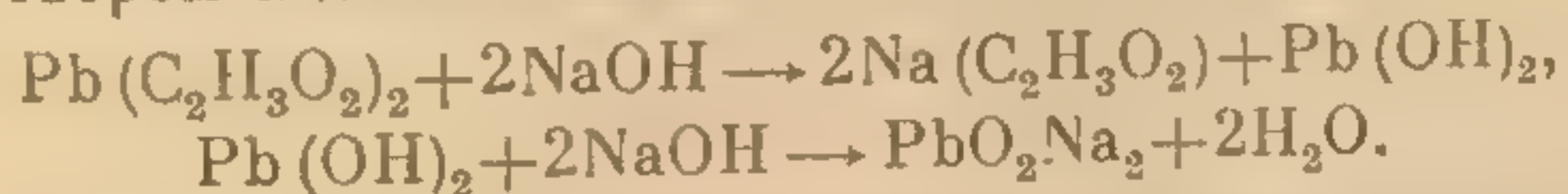
верхности пробки прикрепляют две бумажки: одну — смоченную щелочным раствором ацетата свинца, другую — *красную лакмусовую* для открытия аммиака (и доказательства уже наступившего гниения).

Спектроскопическое исследование крови, смешанной с воздухом, показывает, что, кроме *двух* полос оксигемоглобина, может появиться новая полоса в красной части спектра между линиями С и D.

Спектроскопическое исследование *доказательно* только тогда, когда смерть произошла во время вдыхания сероводорода, а исследование производится лишь спустя несколько часов после смерти, так как затем характерный спектр исчезает. При малых количествах сероводорода может и не наблюдаться описанного спектра крови.

Открытие сероводорода в воздухе. Сероводород в воздухе прежде всего можно открыть по его характерному своеобразному запаху и почернению медных предметов.

Далее развешивают в помещении бумажки, смоченные щелочным раствором ацетата свинца.



Более или менее быстрое почернение бумажек может служить для приблизительной оценки количества сероводорода (много, мало, следы).

Для открытия могут служить также бумажки, смоченные разведенным раствором *нитропруссид натрия* $\{(\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO}_2))\}$, подщелоченным аммиаком. От сероводорода бумажки принимают фиолетовое окрашивание.

Количественное определение сероводорода в воздухе¹. *Принцип метода.* Метод основан на получении сульфида серебра (Ag_2S). Испытуемый раствор, в зависимости от количественного содержания в нем сульфида серебра, принимает более или менее интенсивную бурю окраску.

Реактивы. 1. Поглотительный раствор, приготовляемый следующим образом: в 100 мл 5% раствора карбоната аммония $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$ растворяют 4 г арсенита натрия (Na_3AsO_3) и раствор доводят дистиллированной водой до 1 л. 2. 2% раствор крахмала. 3. 1% раствор нитрата серебра в 10% (по объему) растворе серной кислоты: растворяют 1 г нитрата серебра в 90 мл дистиллированной воды и к раствору приливают 10 мл крепкой серной кислоты (уд. в. 1,84). 4. Стандартные растворы: раствор А, 1 мл которого соответствует 0,1 мг сероводорода. Для получения этого раствора берут 3 мл 0,1 н. раствора гипосульфита ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)² и разбавляют его до

¹ Описание определения принадлежит Н. Г. Полежаеву.

² И. С. Шерешевская, Определение малых количеств сероводорода в воздухе, Журнал прикладной химии, т. 9, стр. 572. В этой работе впервые предложено установление стандарта по гипосульфиту отщеплением Ag_2S .

100 мл дистиллированной водой. Раствор Б, 1 мл которого соответствует 0,01 мг сероводорода. Для получения этого раствора разбавляют раствор А в 10 раз дистиллированной водой.

Забор пробы воздуха. Сероводород поглощают из воздуха в три последовательно соединенных поглотительных прибора с отметкой на 15 мл с 15 мл поглотительного раствора в каждом. Скорость просасывания воздуха 15—20 л в час.

Приготовление шкалы и анализ пробы производятся одновременно.

Приготовление шкалы. Берут 6 колориметрических пробирок и, начиная со второй, в них вносят последовательно 0,1, 0,4, 0,6, 0,8 и 1 мл стандартного раствора Б и дополняют объемы во всех пробирках до 5 мл поглотительным раствором. В первую, стандартную, пробирку (слепой опыт) вливают 5 мл одного поглотительного раствора. Затем в каждую пробирку вносят по 2 капли раствора крахмала и взбалтывают содержимое пробирок. После этого в них и одновременно в пробирки с пробамми вливают 1 мл подкисленного серной кислотой раствора нитрата серебра. Содержимое всех пробирок снова взбалтывают. Полученная шкала отвечает следующему содержанию сероводорода в миллиграммах: 0,002, 0,004, 0,006, 0,008 и 0,01. Шкалой пользуются через 5 минут по ее приготовлении.

Если нужно, то тем же способом готовят шкалу, отвечающую 0,015, 0,02, 0,025, 0,03 и т. д. до 0,05 мг сероводорода. Для этого в колориметрические пробирки вносят 0,15, 0,20, 0,25, 0,3 и т. д. до 0,50 мл стандартного раствора А.

Анализ пробы. Недостающий до метки объем жидкости в поглотительных приборах доливают дистиллированной водой. Содержимое каждого прибора после этого тщательно перемешивают. Берут три колориметрических пробирки. В первую вливают 5 мл жидкости из первого поглотительного прибора, во вторую — 5 мл жидкости из второго поглотительного прибора, в третью — 5 мл жидкости из третьего поглотительного прибора. Затем в каждую пробирку вносят по 2 капли 2% раствора крахмала и взбалтывают. После этого в них и одновременно в пробирки шкалы вливают по 1 мл 1% подкисленного серной кислотой раствора нитрата серебра. Содержимое всех пробирок снова взбалтывают.

Пробы сравнивают со шкалой через 5 минут по их приготовлении.

Расчет. Найдя количество сероводорода в 5 мл испытуемой жидкости, перечисляют это количество на объем всей испытуемой жидкости в поглотительном приборе, т. е. 15 мл. Если во втором поглотительном приборе также найден сероводород, результаты складывают. Сумму делят на количество литров протянутого воздуха. Таким образом получают содержание сероводорода в миллиграммах в 1 л воздуха.

Чувствительность метода — 0,001 мг сероводорода в колориметрируемом объеме.

Токсикологический
только хлориды
так что отравление
Под ядом
но в виде
Отравление
нода¹.

Свободный
недостаток
острых и
ными час
кислоты (с
да дейст
окисляющ
словлива

В св
органах
в течени
продукт
Н—О—
запахом
новатис

Для
при от
ставляя
и гидра
объект
вают п
колбы
для по
воду, с
что хл
ке). Д

1 Д
2 Т
1924.
3 У
стирке
белья

22 Суд

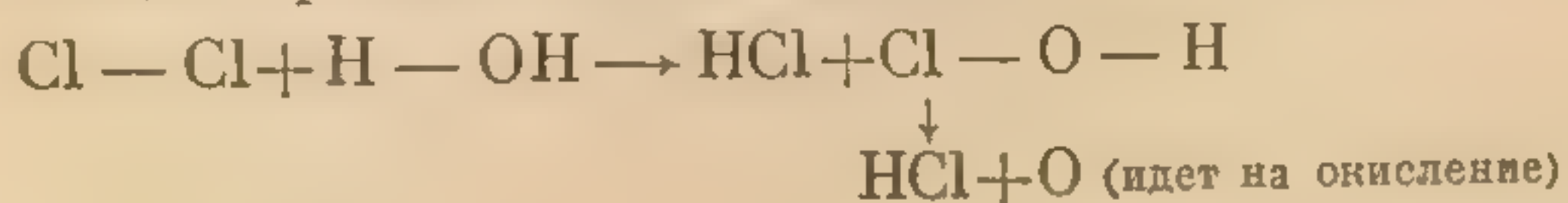
ГАЛОГЕНЫ (ХЛОР, БРОМ, ИОД)

Токсикологическое значение. Из галогенов газом является только хлор. Бром представляет чрезвычайно летучую жидкость, так что отравление обыкновенно вызывают его пары.

Иод является кристаллическим веществом, применяется обычно в виде спиртового раствора — иодной настойки (*Tinctura jodi*). Отравления могут быть вызваны как настойкой, так и парами иода¹.

ХЛОР

Свободный хлор имеет широкое применение в технике; при недостаточной работе органов охраны труда возможны случаи острых и хронических отравлений². Вступая в реакцию с составными частями организма, хлор дает соли хлористоводородной кислоты (ионы хлора), нормальную составную часть организма. Вода действует на хлор очень медленно, но в присутствии легко окисляющихся веществ происходит быстрый гидролиз хлора, обуславливающий процессы окисления:



↑
связывается углекислыми щелочами, белками и т. д.

В связи с этим открытие свободного хлора во внутренних органах отравленных им лиц невозможно. Наблюдавшийся иногда в течение 2 дней запах хлора от трупа обуславливается, вероятно, продуктом гидролиза хлора, следами хлорноватистой кислоты $\text{H}-\text{O}-\text{Cl}$ (или ее солями, легко гидролизующимися), обладающей запахом хлора. Понятно, и этот промежуточный продукт — хлорноватистокислые соли (гипохлориты) — быстро исчезает.

Для открытия хлорноватистой кислоты, что имеет место и при отравлениях *хлорной известью* (белильной известью), представляющей смесь хлорноватистокислой извести, хлорида кальция и гидрата окиси кальция $\text{CaO}(\text{Cl})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot p\text{Ca}(\text{OH})^3_2$, исследуемый объект измельчают, помещают в колбу, отверстие которой закрывают пробкой с двумя трубками, из которых одна доходит до дна колбы и соединена с двумя промывными склянками аппарата Киппа для получения угольного ангидрида (во вторую склянку наливают воду, смешанную с раствором нитрата серебра, чтобы убедиться, что хлористый водород задерживается в первой промывной склянке). Другая трубка, оканчивающаяся под пробкой, соединяется

¹ К. В. Леман, Краткий учебник профессиональной гигиены, 164, 1923.

² Там же, 161; А. И. Пахомов, Московский медицинский журнал, № 8, 1924.

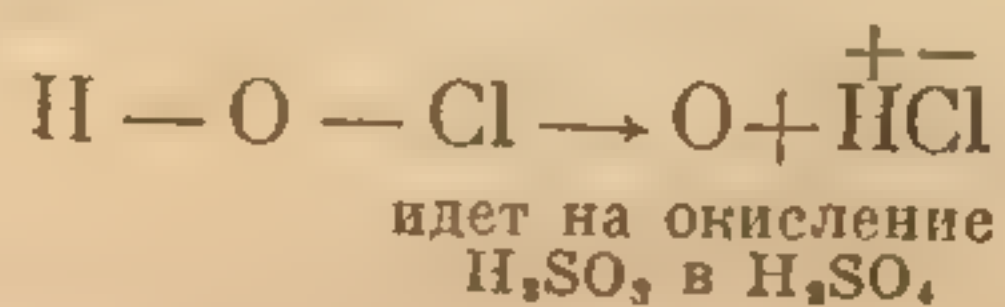
³ Хлорная известь имеет широкое применение при белении тканей, стирке белья (жавель). Стирка белья с хлорной известью ведет к разрушению белья и может дать повод к судебным процессам.

с двумя склянками Дрекслера, содержащими подкисленный раствор иодида калия, смешанный с крахмальным клейстером. Слабо нагревая колбу с объектом на водяной бане, медленно пропускают ток угольного ангидрида. *Отсутствие посинения* указывает на *отсутствие* в токе газа *хлорноватистой кислоты*, а также *хлора*, *брома* и *иода*.

При *наличии посинения* вышеописанное пропускание снова производится в воду, содержащую H_2SO_3 (воду насыщают сернистым ангидридом):



По окончании пропускания жидкость слабо нагревают до удаления избытка сернистой кислоты и в растворе открывают ион хлора при помощи нитрата серебра, сравнивая цвет осадка (или мути) с осадком (или мутью) хлорида серебра:



При помощи титрования нитратом серебра может быть произведено и количественное определение.

Открытие хлора в воздухе. При просасывании воздуха, содержащего хлор, через раствор иодида калия, содержащего крахмальный клейстер, происходит *посинение* вследствие выделения иода:



Такое посинение обуславливают и другие галогены, а также окислы азота, озон.

Быстрый метод определения хлора в воздухе с ортотоллидином¹. Метод определения элементарного хлора в воздухе основан на реакции взаимодействия хлора с ортотоллидином. В результате этой реакции образуется продукт, окрашивающий раствор в желтый цвет.

Необходимые реактивы. 1. 0,1% ортотоллидина (раствор № 1). 2. 0,01% раствор ортотоллидина (раствор № 2).

Взятие пробы воздуха. Воздух протягивается через два последовательно соединенных поглотительных прибора малого размера (рис. 46) до пожелтения раствора.

Определение. Раствор из поглотительного прибора переносится в колориметрическую пробирку и сравнивается с искусственной шкалой.

Приготовление искусственной шкалы. Для колориметрирования при работе с ортотоллидином применяется искусственная шкала, приготовленная из раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, смешанных в различных соотношениях.

¹ М. С. Быховская, Журнал «Гигиена и здоровье», № 7, 1941.

Соотношения между количеством хлора $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ приведены в таблице:

№ п п	Количество раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в мл	Количество раствора $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в мл	Соответствует количеству хлора в мг в объеме 3 мл
1	0	0	0
2	3,2	0,5	0,0002
3	8,7	1,4	0,0003
4	21	8	0,0004
5	26	9	0,0005
6	30,0	10	0,0006
7	38,0	10	0,0007
8	4,00	2	0,001
9	12,0	8	0,002
10	14,0	8	0,003
11	15,0	8	0,004
12	20,0	12	0,005

Приготовление растворов для искусственной шкалы от № 1 до № 7. 1. 0,25 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ растворяют в небольшом количестве воды, прибавляют 1 мл концентрированной H_2SO_4 и доводят дистиллированной водой в мерной колбе до 1 л.

2. 1,5 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворяют в небольшом количестве воды, прибавляют 1 мл концентрированной H_2SO_4 и доводят дистиллированной водой в мерной колбе до 100 мл.

Растворы $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ смешивают в указанных в таблице соотношениях и доводят водой в мерной колбе до 100 мл.

Для колориметрирования берут 3 мл этого раствора.

Приготовление растворов для искусственной шкалы от № 8 до № 12. 1. 2,5 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ растворяют в небольшом количестве воды, прибавляют 1 мл концентрированной H_2SO_4 и доводят водой в мерной колбе до 100 мл.

2. 4,5 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворяют в небольшом количестве воды, прибавляют 1 мл концентрированной химически чистой H_2SO_4 и доводят водой в мерной колбе до 100 мл.

Растворы $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ смешивают в указанных в таблице соотношениях и доводят в мерной колбе до 100 мл.

Для колориметрирования берут 3 мл раствора.

Приготовление растворов ортотолидина. Раствор № 1. К 0,1 г ортотолидина прибавляют 10 мл концентрированной химически чистой HCl и доводят дистиллированной водой в мерной колбе до 100 мл.

Раствор № 2. 10 мл раствор № 1 разбавляют дистиллированной водой в мерной колбе на 100 мл.

Нефелометрическое определение хлористого водорода¹. Нефелометрическое определение хлористого водорода основано на образовании взвешенной муты от взаимодействия ионов хлора с ионами серебра.

Реактивы. 1. Стандартный раствор KCl, содержащий 0,1 мг хлора в 1 мл раствора, готовится растворением навески 0,2102 г KCl в мерной колбе на 1 л и доведением до метки дистиллированной водой. 2. 1% раствор азотной кислоты. 3. 10% раствор нитрата серебра.

Все растворы и дистиллированная вода должны быть проверены на отсутствие иона хлора.

Забор проб. Пробы забираются в три последовательно соединенные поглотительные трубки, в которые наливается по 10 мл дистиллированной воды. Воздух на производстве протягивается через поглотители со скоростью до 30 л в час.

Исследование проб. Из каждого поглотителя берется для определения по 5 мл в три колориметрические пробирки. Одновременно готовится нефелометрическая шкала из стандартного раствора: в первую пробирку стандартного раствора не наливают, во вторую наливают 0,05 мл стандартного раствора, в третью — 0,1 мл, в четвертую — 0,2 мл, в пятую — 0,3 мл и т. д. до двенадцатой пробирки, куда наливают 1 мл стандартного раствора. Далее объем жидкости в каждой пробирке доводится до 5 мл дистиллированной водой. Стандартная шкала содержит, таким образом, возрастающие количества иона хлора от 0,005 до 0,1 мг в 5 мл. Первая пробирка стандартной шкалы, куда наливается 5 мл дистиллированной воды, является слепой пробой.

Далее во все пробирки стандартной шкалы (в том числе и в первую пробирку и в пробирку пробы) наливают по 1 мл азотной кислоты и по 0,5 мл раствора нитрата серебра. Жидкость во всех пробирках осторожно взбалтывают и через 5 минут сравнивают на черном фоне.

Вычисление. Если в пробирке, содержащей 5 мл пробы из первого поглотителя, обнаружено a миллиграммов иона хлора, из второго поглотителя b миллиграммов, из третьего поглотителя 0 миллиграммов, то хлористого водорода в 1 л воздуха находится:

$$\frac{3(a+b) \cdot 1,02}{L},$$

где 3 — множитель для пересчета на все количество пробы;

1,02 — коэффициент для пересчета на хлористый водород;

L — литраж воздуха, аспирированного для анализа.

Специфичность метода. Определению мешает наличие в воздухе веществ, образующих с ионом серебра взвеси, как, например, галоиды, циан.

¹ Описание определения принадлежит И. С. Шерешевской.

Количе
основан на
той по сх

Как в
лен: 1) об
ты; 2) ис
хлора.

Забор
со скорост
соединени
по 15 мл

При г
кислот
готовится
рованный
необходим
растворени
шом колич
лического
колбу, бк
После ра
кислотой
ной и син
лированной
из него го

Все р
приготовл
проверяю
В раст

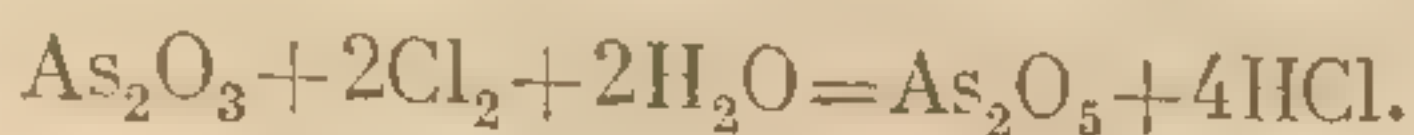
реакция н

т. е. ана
сенит и об

1. Ме
Реактив
кислоты.
на хлор
лиграммо
ный вес
раствор

Исслед
установл
0,004 н.

Количественное определение элементарного хлора. Метод основан на реакции взаимодействия хлора с мышьяковистой кислотой по схеме:



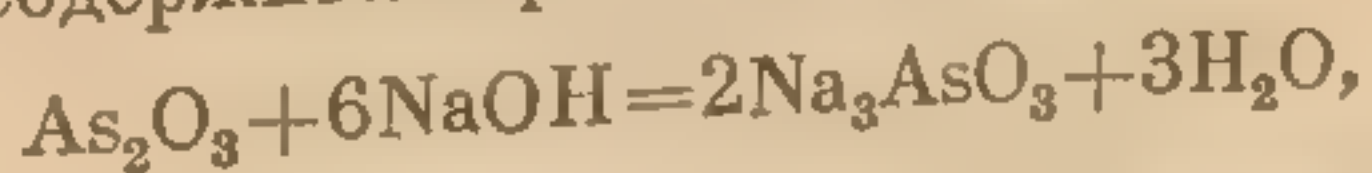
Как видно из уравнения реакции, хлор может быть определен: 1) объемным определением избыточной мышьяковистой кислоты; 2) нефелометрическим определением образовавшегося иона хлора.

Забор пробы воздуха. Хлор из воздуха при аспирировании со скоростью 25—30 л в час поглощается в три последовательно соединенные ветки трубки, в которые налито из бюретки точно по 15 мл поглотительного раствора мышьяковистой кислоты.

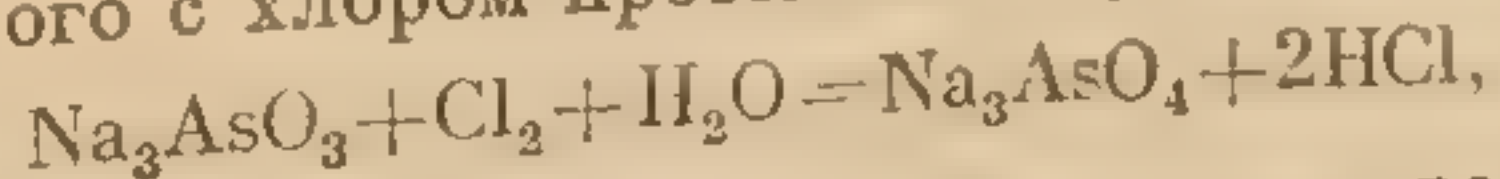
Приготовление раствора мышьяковистой кислоты. Поглотительный раствор мышьяковистой кислоты готовится 0,004 н.; удобнее готовить вначале более концентрированный (0,05 н.) раствор и часть последнего разбавлять по мере необходимости; 0,05 н. раствор мышьяковистой кислоты готовится растворением навески 0,989 г мышьяковистой кислоты в небольшом количестве 3—5% едкой щелочи, приготовленной из металлического натрия. Навеска переносится в литровую мерную колбу, бюкс смывается 200—300 мл дистиллированной воды. После растворения навески раствор точно усредняется серной кислотой (1:3) в присутствии двух лакмусовых бумажек — красной и синей. Нейтральный раствор доводится до метки дистиллированной водой, взбалтывается и фильтруется. Разбавлением из него готовится 0,004 н. раствор мышьяковистой кислоты.

Все растворы и дистиллированная вода, применяемые при приготовлении раствора мышьяковистой кислоты, предварительно проверяются на отсутствие иона хлора.

В растворе содержится арсенит натрия:



реакция которого с хлором протекает по уравнению:

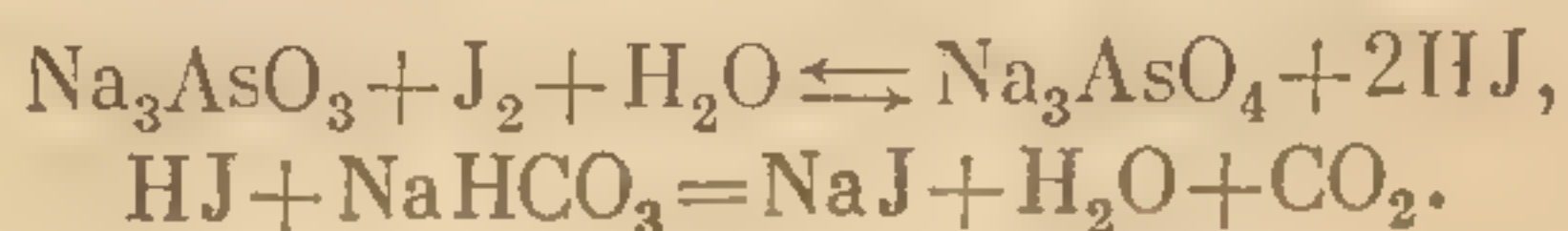


т. е. аналогично вышеприведенному уравнению расходуется арсенит и образуется ион хлора.

1. Метод объемного определения хлора.
Реактивы. 1. Поглотительный 0,004 н. раствор мышьяковистой кислоты. 2. 0,004 н. раствор иода, титр которого T перечислен на хлор (1 мл раствор иода соответствует $35,5 \cdot 0,004 K$ миллиграммов Cl , где K — поправка раствора, 35,5 — молекулярный вес хлора, 0,004 — нормальность раствора иода). 3. 10% раствор NaHCO_3 . 4. 0,5% раствор крахмала.

Исследование пробы. Предварительно, до определения пробы, устанавливают соотношение между раствором приготовленной 0,004 н. мышьяковистой кислоты и раствором иода.

Для этого 5 мл мышьяковистой кислоты наливают в коническую колбу емкостью на 300 мл, снабженную притертой пробкой. В колбу прибавляют 10 мл взмученного 10% раствора NaHCO_3 , 2 мл раствора крахмала и 100 мл дистиллированной воды. Содержимое осторожно взбалтывают и титруют подом до первого посинения:



Отмечают количество поды (миллиграммов), пошедшее на титрование 5 мл мышьяковистой кислоты.

Далее приступают к анализу пробы. Из каждой поглотительной трубки берут по 5 мл испытуемого раствора и титруют по вышеуказанному раствором поды избыток мышьяковистой кислоты, оставшейся неокисленной хлором.

На титрование 5 мл пробы из первой трубки уходит x мл; из второй — y мл; из третьей — z мл (при небольших концентрациях хлора в воздухе y и z равны a ; z обычно всегда равно a).

Вычисление результата анализа. Количество хлора, связанного мышьяковистой кислотой в каждых 5 мл поглотительного раствора, эквивалентно: в первой трубке ($a - x$) мл раствора поды, во второй ($a - y$) мл, в третьей трубке ($a - z$) мл. В пересчете на все количество поглотительной жидкости (по 10 мл в каждой трубке) и на 1 л воздуха количество хлора в 1 мг равно:

$$\frac{3[3a - (x + y + z)] \cdot T}{L},$$

где значения x , y , z указаны выше;

T — титр раствора поды в пересчете на количество миллиграммов хлора;

L — литраж воздуха, взятого для анализа.

Специфичность метода. Наличие в воздухе восстановителей и окислителей (CO_2 , SH_2 и др.), а также веществ, которые титруются подом (ацетон, формальдегид и др.), мешает определению.

2. Нефелометрическое определение хлора. Хлор можно определить по той же пробе нефелометрическим методом, по образованию взвеси хлористого серебра.

Реактивы. 1. Стандартный раствор KCl , содержащий 0,1 мг хлор-иона в 1 мл раствора (приготовление см. стр. 332). 2. 1% раствор азотной кислоты. 3. 10% раствор нитрата серебра. 4. 0,004 н. раствор мышьяковистой кислоты.

Исследование проб. Нефелометрическое определение производится аналогично определению хлористого водорода (стр. 332) с той только разницей, что доведение стандартной шкалы до объема 5 мл производится не дистиллированной водой, а раствором мышьяковистой кислоты. Этим создаются одинаковые условия для проб и для стандартной шкалы.

Вычис
вычисляя

где a , b ,

Опред
сутствии
рода про
по 15 мл
В 5
ки объем
В др
ки) неф
жание в
Соде
торая д
жается

Хло
ла, в к
ны «акт
слоту (

Криста
лизуют
ляет п
нии в
Реа
нов ио
2.
хлора
серни
добав
твори
хлора
их ги
органи
током

Вычисление результата. Количество хлора в 1 л воздуха вычисляют по формуле:

$$\frac{3(a+b+c)}{L},$$

где a, b, c — количество миллиграммов хлора, пайденого в 5 мл пробы первого, второго и третьего поглотителей;

3 — множитель для пересчета на все количество поглотительной жидкости;

L — литраж аспирированного воздуха.

Определение хлора и хлористого водорода при совместном присутствии. При совместном присутствии хлора и хлористого водорода проба воздуха просасывается через три трубки, содержащие по 15 мл 0,004 н. раствора мышьяковистой кислоты.

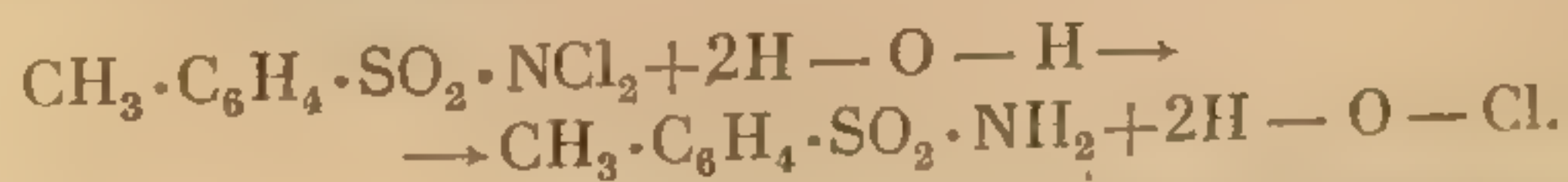
В 5 мл поглотительного раствора, взятого из каждой трубки объемным методом, определяется содержание хлора (стр. 333).

В других 5 мл поглотительного раствора (из каждой трубки) нефелометрическим методом определяется суммарное содержание в пробе иона хлора (стр. 333).

Содержание хлористого водорода узнается по разности, которая для перечисления иона хлора на хлористый водород умножается на коэффициент 1,02.

ХЛОРАМИНЫ

Хлорамин представляет амид р-сульфоновой кислоты толуола, в котором один или два атома водорода амидогруппы замещены «активным» хлором, дающим при гидролизе хлорноватистую кислоту (HOCl — окислитель):



Кристаллические порошки, растворимые в воде (медленно гидролизуются ею) и в винном спирте. Последний раствор и представляет препарат, уже давший случаи отравлений при употреблении вместо спиртных напитков.

Реакции хлораминов. 1. При добавлении к раствору хлораминнов иодида калия выделяется иод.

2. Испытав раствор нитратом серебра на отсутствие иона хлора (в заметном количестве), прибавляют соды, насыщенной хлора (в заметном количестве), прибавляют азотной кислотой и сернистым ангидридом, и затем подкисляют азотной кислотой и нерас- добавляют нитрата серебра; белый, творожистый осадок, нерас- творимый при дальнейшем добавлении азотной кислоты. Открытие хлораминов в частях трупа едва ли возможно, так как продукт их гидролиза — хлорноватистая кислота — восстанавливается в организме в ион хлора. Можно сделать попытку отогнать HOCl током угольного ангидрида.

БРОМ

Токсикологическое значение. Острые отравления парами брома встречаются реже, чем отравления хлором, и имеют место большей частью в химических лабораториях при неосторожном обращении с бромом.

Хронических отравлений бромом не наблюдалось, возможно, вследствие меньшей его ядовитости, а главным образом вследствие меньшей распространенности работ с бромом.

В частях внутренних органов трупов свободный бром редко может быть найден. Хотя соли брома и являются составной частью организма, но их количество очень незначительно — порядка десятых долей миллиграмма. Это дает возможность констатировать бромистые соли в частях внутренних органов трупов после отравления или приема их как лекарства. При широком применении бромистых солей в качестве лекарства исследование на присутствие бромидов производится лишь при соответствующих запросах медицинских и судебных органов в связи со всеми обстоятельствами дела.

Открытие свободного брома. Из объекта, подлежащего исследованию, пары брома вытесняются воздухом с последующим поглощением их: 1) раствором подида калия, содержащим крахмальный клейстер: при наличии брома происходит вытеснение поды — посинение крахмала; такое же явление может быть вызвано хлором, самым иодом, окислами азота (следовательно, реакция имеет значение только при отрицательном результате); 2) раствором фенола (5—10 мл); бром вызывает образование белого осадка или муты трибромфенола ($C_6H_2Br_3OH$).

Открытие бромистых солей (ионов брома). Для открытия бромистых солей во внутренних органах трупов, моче и т. д. объекты сильно подщелачивают едким натром, выпаривают, высушивают и сжигают *при возможно низкой температуре*.

Золу извлекают горячей водой. Вытяжку сгущают выпариванием до небольшого объема.

1. Часть раствора смешивают с 5—10 мл *хлорной воды* и хлороформом; последний окрашивается в желтый цвет (или желтобурый — при больших количествах брома).

2. Часть раствора сгущают до объема 1 мл, помещают в маленькую пробирочку, смешивают с 1 г растертого бихромата калия и *осторожно* из делительной воронки прибавляют *по каплям* 10 мл *концентрированной серной кислоты*. Пробирка закрывается полоской фильтровальной бумаги, смоченной разведенным щелочным раствором *флюоресцеина*: наступает розовое или красное окрашивание (образование эозина).

Для количественного определения паров брома в воздухе можно поступать так же, как при определении хлора.

ПОД

Открытие. При смертельных отравлениях свободный под при предварительных испытаниях можно открыть лишь в исключительных случаях. Особенно подходящим объектом для исследования были бы в этих случаях свежие рвотные массы¹.

В этом случае можно вытеснить пары свободного иода из объекта током *воздуха* при *слабом нагревании* и поглощать разведенным крахмальным клейстером (посинение).

Свободный под легко поглощается белками и щелочами, переходя в соединения.

Для открытия солей иода во внутренних органах трупов последние подщелачивают едким натром и *сжигают*. Нормально под содержится в щитовидной железе и в незначительных количествах в других органах, но эти количества нельзя смешать с большими количествами солей иода при отравлениях. Зола после сжигания извлекают горячей водой, раствор фильтруют, сгущают до малого объема, прибавляют раствора нитрита натрия (NaNO_2), подкисляют разведенной серной кислотой и нагреванием отгоняют иод в раствор крахмального клейстера или в хлороформ. Крахмальный клейстер помещают в две склянки Дрекслея, причем вторая склянка служит для контроля поглощения. Поглощенный крахмальным клейстером под титруют 0,1 н. (или 0,01 н.) раствором гипосульфита натрия, а при малых количествах определяют колориметрически, сравнивая с соответствующими растворами иода.

Исследование пятен на свободный под. При отравлениях иодом и при подозрении на них объектами исследования могут быть бурые пятна на белье, на коже и т. д. Такие пятна, вызванные иодом, *исчезают* от аммиака, едкого натра, гипосульфита натрия и *синют* при смачивании крахмальным клейстером.

Открытие иода в моче. 20—100 мл мочи подкисляют разведенной серной кислотой, прибавляют нитрита натрия (NaNO_2) и взбалтывают с возможно малым количеством хлороформа: *фиолетовое окрашивание*. Сравнивают окраску хлороформа с чистой пробой хлороформа, подложив под пробирки белую бумагу.

Для придания реакции большей чувствительности мочу предварительно сгущают до возможно малого объема и по подщелачивании выпаривают, остаток сжигают и поступают, как при исследовании внутренних органов трупов.

АКТ СУДЕБНОХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

В заключение всякого судебнохимического исследования составляется «Акт судебнохимического исследования». Основным материалом для составления акта являются записи в лаборатор-

¹ В одном случае молодая девушка выпила 10 г иодной настойки. Рвотные извержения имели темносиний цвет (при подаче помощи давался крахмальный клейстер). Отравление закончилось выздоровлением.

ном журнале, в котором под данным числом и номером записывается и поступившее исследование.

Описывают: 1) все препроводительные документы; 2) внешний вид и характер упаковки, надписи и печати; 3) внешний вид и характер объекта; 4) его вес; 5) данные предварительного осмотра и испытания; 6) данные микроскопического исследования, если оно производилось; 7) подробно излагаются все исследования с обозначением проделанных операций, их результатов; описываются наблюдаемые особенности реакций, все вычисления, изложенные в систематическом порядке, всегда дающем возможность проверки.

Не разрешается записи, касающиеся судебнохимического исследования, делать на отдельных листах в виде черновых записей. Все должно быть занесено в журнал. Это дает возможность химику-эксперту наглядно видеть ход исследования и сделать правильное заключение.

Как упоминалось, лабораторный журнал и является материалом для составления акта исследования.

Акт складывается из следующих пяти частей:

I. *Введение*, где указывается время, место и основание производства судебнохимического исследования; перечисляется, какие вещественные доказательства и с какой целью исследуются, а также указываются документы, сопровождающие вещественные доказательства.

II. *Обстоятельства дела*, где по возможности кратко излагаются основные материалы дела.

III. *Наружный осмотр*. В этой части последовательно, параграф за параграфом, описываются подробно все доставленные объекты: тара, укупорка, надписи, печати. Отмечается целостность укупорки и печатей. Описывается характер содержимого тары, его свойства, вес и т. п. Отмечаются предварительные испытания и простейшие макроскопические исследования (например: морфологический состав объекта, его вес, цвет, запах, реакция на лакмус и другие индикаторы).

Более сложные микроскопические исследования составляют особый отдел:

Микроскопическое исследование (если это нужно).

IV. *Химическое исследование*. В этом отделе подробно, но без лишних слов, без пояснений цели проведенных опытов, излагают последовательно в виде отдельных параграфов все произведенные операции. Отмечается всякий раз количество израсходованного на это объекта, излагается ход исследования (не ссылаясь на авторов того или иного метода). Описание должно быть ясным и точным: оно должно давать полную картину произведенного исследования; при изложении каждой операции полученные результаты должны приводиться *в виде описания наблюдаемых явлений* (образование осадка с определенными свойствами, появление окрашивания и т. д.).

Описывать нужно так, чтобы читающий акт составил себе ясное представление о ходе исследования и мог бы в случае надобности *точно* повторить (для проверки) произведенное исследование.

В тех случаях, когда анализ производится не судебным химиком, а случайным экспертом, обязательно приводится описание испытания чистоты реактивов, постановки слепых опытов и т. д.

V. Заключение. В заключении, строго исходя из описания судебнохимического исследования, химик перечисляет (с указанием количественных определений) найденные, а затем не найденные вещества, например, пишут: «на основании вышеизложенного следует, что в доставленных объектах *найденно...*» (следует их перечисление) и перечисляют вещества, на *которые производилось исследование с положительными результатами.*

Далее после слов «не найдено» перечисляют вещества, не найденные при исследовании.

Наконец, приводят *количества* найденных веществ. Эти количества высчитывают или на весь доставленный объект, как при исследовании внутренних органов трупов, или выражают в процентах, как при исследовании пищевых и других продуктов.

Акт подписывается лицом, производившим исследование, и, где это полагается, скрепляется подписью заведующего лабораторией, института и т. д.

Все сказанное в заключении должно вытекать из произведенного и описанного исследования. В нем не должны иметь места ответы на вопросы соответствующего органа власти, изложенные в препроводительном отношении, какие-либо разъяснения, рассуждения и предположения, не вытекающие из описания исследования и не подлежащие компетенции судебного химика. В заключении приводятся лишь ответы, являющиеся прямыми выводами из произведенного исследования.

Все другие ответы можно давать в особой бумаге: они *должны строго соответствовать специальности эксперта.* Так, например, если химик-эксперт не является одновременно и врачом, он должен уклониться от ответов на вопросы о токсичности найденного вещества, является ли найденное вещество вообще ядом в данном случае и т. д., а также о значении найденного вещества в повреждении здоровья, причинении смерти и т. д.

Ответы же на вопросы химические, но не вытекающие непосредственно из описанного в акте, должны даваться после строгого обсуждения, должны быть основаны на заслуживающих доверия литературных данных с ссылкой при надобности на соответствующие источники.

Критическое отношение к последним обуславливается, конечно, как предварительной подготовкой, так и опытом

эксперта-химика. Во всяком случае сущность и важность дела требуют от эксперта большой осторожности, вдумчивости и достаточной начитанности в современной химической литературе при даче заключений на вопросы соответствующих судебных и административных органов.

Необходимо помнить, что слово, неосторожно сказанное или написанное экспертом, может повести к затемнению истины, к направлению суда (и вообще соответствующих органов) на ложный путь и тем причинить часто неостратимый вред невинному и дискредитировать самого эксперта.

Предис

Поняти
Кратки

Объект
мер

Лабора
эко

Общие
Исслед

Ра

Ки

Ще

Со

Ме

План

Токсин

Предва

Основ

Перего

Св

Хз

Хз

Се

Ф

М

Эт

Ам

Ам

Эт

Ба

То

И

А

О

К

И

Ф

Т

Разру

Общая

Разру

Разру

Разру

Разру

Обраб

со

к

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие к четвертому изданию	3
I. ВВЕДЕНИЕ	
Понятие о судебной химии	5
Краткий исторический очерк развития отечественной судебной химии	9
II. ОБЩАЯ ЧАСТЬ	
Объекты судебнохимического исследования. Препроводительные документы	21
Лаборатории по исследованию вещественных доказательств. Химики-эксперты	23
Общие правила по исследованию вещественных доказательств	24
Исследование чистоты реактивов	27
Растворители	29
Кислоты	31
Щелочи	35
Соли	36
Металлический цинк	37
План исследования	38
Токсикологический анализ	39
Предварительные испытания	50
Основные исследования и его подразделение	50
III. СПЕЦИАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	
Перегонка с водяным паром	53
Синильная кислота	57
Хлороформ и гидрат хлорала	64
Хлористый этилен и трихлорэтилен	69
Сероуглерод	73
Формальдегид	75
Метиловый (древесный) спирт	80
Этиловый (винный) спирт	88
Амиловый (изоамиловый) алкоголь	95
Амиловый эфир азотистой кислоты	97
Этиленгликоль	97
Бензол	99
Толуол	104
Нитробензол	107
Анилин	110
Одноатомные фенолы	112
Крезолы	118
Желтый фосфор	118
Фосфористый водород	122
Тетраэтилсвинец	126
Разрушение (окисление) органических веществ	127
Общая подготовка объектов к разрушению	129
Разрушение хлоратом калия и соляной кислотой	130
Разрушение серной кислотой и нитратом аммония	133
Разрушение серной кислотой и пергидролом	135
Разрушение серной кислотой и пергидролом	135
Разрушение при помощи сплавления с содой и натриевой селитрой	135
Разрушение сжиганием при прокаливании	136
Обработка осадка I после разрушения соляной кислотой с бертолетовой солью (открытие серебра, свинца и бария) и по разрушении серной кислотой с азотнокислым аммонием (открытие свинца и бария).	137

Серебро	138
Свинец	140
Тетраэтилсвинец	147
Барий	153
Обработка сероводородом фильтрата I по разрушении органических ве- ществ (после отфильтрования осадка AgCl , PbSO_4 и BaSO_4)	155
Обработка осадка сернистых соединений II	156
Обработка аммиачно-сернистого извлечения (фильтрат III от осадка II)	157
Мышьяк	158
Сурьма	176
Олово	178
Обработка осадка III сернистых соединений после аммиачно-серни- стого извлечения. Открытие ртути, висмута и меди.	180
Ртуть	181
Висмут	190
Медь	191
Обработка фильтрата II от осадка II (фильтрата от осаждения сероводо- родом в кислом растворе)	194
Открытие цинка, марганца и хрома	195
Цинк	195
Марганец	198
Хром	200
Схема судебнохимического исследования на «металлические» яды	202—203
Извлечение подкисленным алкоголем	205
Вещества, извлекаемые из кислого раствора	209
Органические кислоты	209
Пикриновая и пикраминная кислота	209
Салициловая кислота	213
Бензойная кислота	215
Сахарин	216
Лактоны	218
Кантаридин	218
Сантонин	219
Многоатомные фенолы	220
Гидрохинон	220
Пирогаллол	221
Нитросоединения	221
Динитробензол, динитротолуолы, тринитротолуол (тротил)	221
Гексоген	223
Производные анилина и пара-аминофенола	224
Антифебрин (ацетанилид)	224
Фенацетин (ацетфенетид)	224
Дульцин, Этиоксифенилмочевина	226
Пара-фенилендиамин	227
Барбитураты	229
Веронал	230
Люминал	234
Эвипан (гексенал)	235
Производные пурина	235
Кофеин	235
Извлечение из щелочного раствора. Открытие алкалоидов	238
Птоманы	239
Очистка остатка хлороформного извлечения из щелочного раствора	240
Коэффициент распределения	241
Реакции открытия алкалоидов	242
Реакции осаждения алкалоидов	242
Общие реактивы, осаждающие алкалоиды	243
Реакция окрашивания	244
Микрористаллические реакции открытия алкалоидов	245
Фармакологические исследования	248

Количественное определение	248
Открытие отдельных алкалоидов	250
Первая группа. Алкалоиды семян сабадиллы (вератрин)	251
Вератрин	251
Наркотин	251
Вторая группа. Алкалоиды опия	252
Морфин	252
Производные морфина	255
Кодеин (метил-морфин)	255
Героин	256
Апоморфин	257
Открытие отравления опиумом	258
Третья группа	259
Стрихнин	259
Четвертая группа	262
Бруцин	262
Пятая группа	263
Атропин и гиосциамин	263
Кокаин	266
Аконитин	269
Никотин	271
Анабазин	272
Хинин	273
Синтетические вещества основного характера	276
Акрхин	276
Дикаин	277
Новокаин	278
Антипирин	278
Пирамидон	279
Извлечение водой. Открытие минеральных кислот, едких щелочей и щелочных солей ядовитых кислот	281
Минеральные кислоты	282
Серная кислота	284
Азотная кислота	284
Соляная кислота	288
Едкие щелочи	288
Аммиак	288
Едкий натр и едкое кали, едкая известь	289
Щелочные соли «ядовитых» кислот	290
Хлорноватокислые соли (хлораты)	292
Азотистокислые соли (нитриты)	297
Фтористые соли (фториды)	301
Кремнефтористые соли. Фторосиликаты	302
Щавелевая кислота и ее соли	303
Борная кислота и ее соли	305
Ядовитые газы	309
Оксид углерода	321
Ацетилен	323
Сернистый ангидрид	325
Сероводород	329
Галогены (хлор, бром, йод)	329
Хлор	335
Хлорамины	336
Бром	337
Йод	337
Акт судебнохимического исследования	

Редактор Б. Н. СТЕПАНЕНКО
Техн. редактор Т. И. Левина
Зав. корректорской Л. М. Голицына
Переплет художника К. П. Яницкого

Т06181. Подп. к печати 29/IX 1951 г.
МУ-13. Ф. бум. $60 \times 92 /_{16} = 10,75$ бум. л. —
21,75 печ. л. + 0,125 п. л. (вкл.). 23,05
уч. изд. л. 3н. в 1 печ. л. 44 000. Тираж
12 000 экз. Цена 8 р. 10 к. Переплет 1 руб.
Заказ 2618

Первая Образцовая типография имени
А. А. Жданова Главполиграфиздата
при Совете Министров СССР.
Москва, Валовая, 28.

Отпечатано с матриц в 1-й тип. Транс-
желдориздата МПС. Зак. 1957.

Страница	С
203	19 Ф. III
275	9

Судебная хи

Бурдигинский? Лизин.

ОПЕЧАТКИ

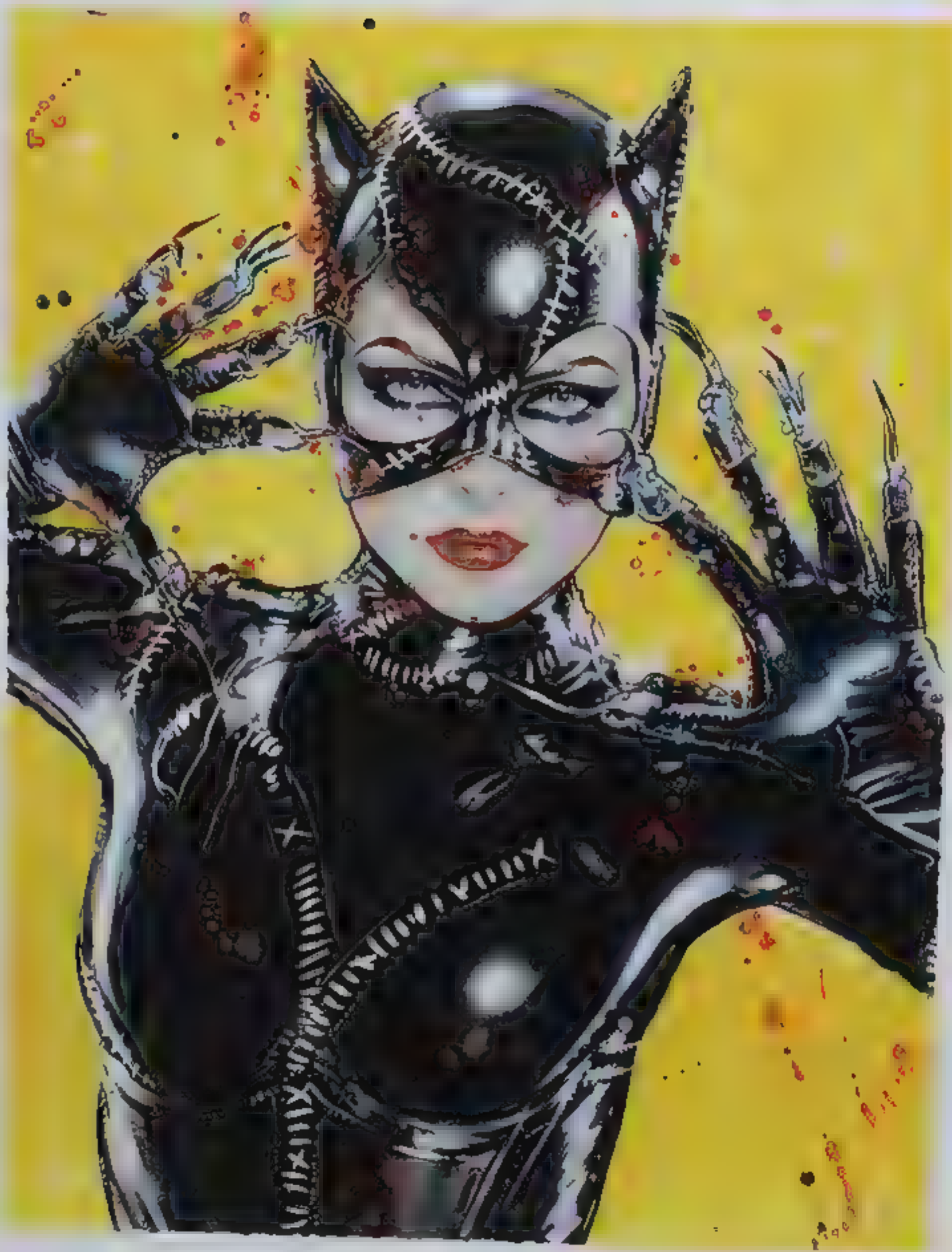
Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
203	19 сверху Фильтрат III, абз. 2	Сплав обрабатывают горячей H_2O , сильно подкисляют H_2SO_4 1:8, освобождают от окислителя, разбавляют водой, насыщают CO_2	Сплав обрабатывают горячей H_2O , насыщают CO_2
275	9 снизу	голубого	фиолетового

W. H. 10 N.

1871

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY
1100 EAST 58TH STREET
CHICAGO, ILL. 60637
U.S.A.



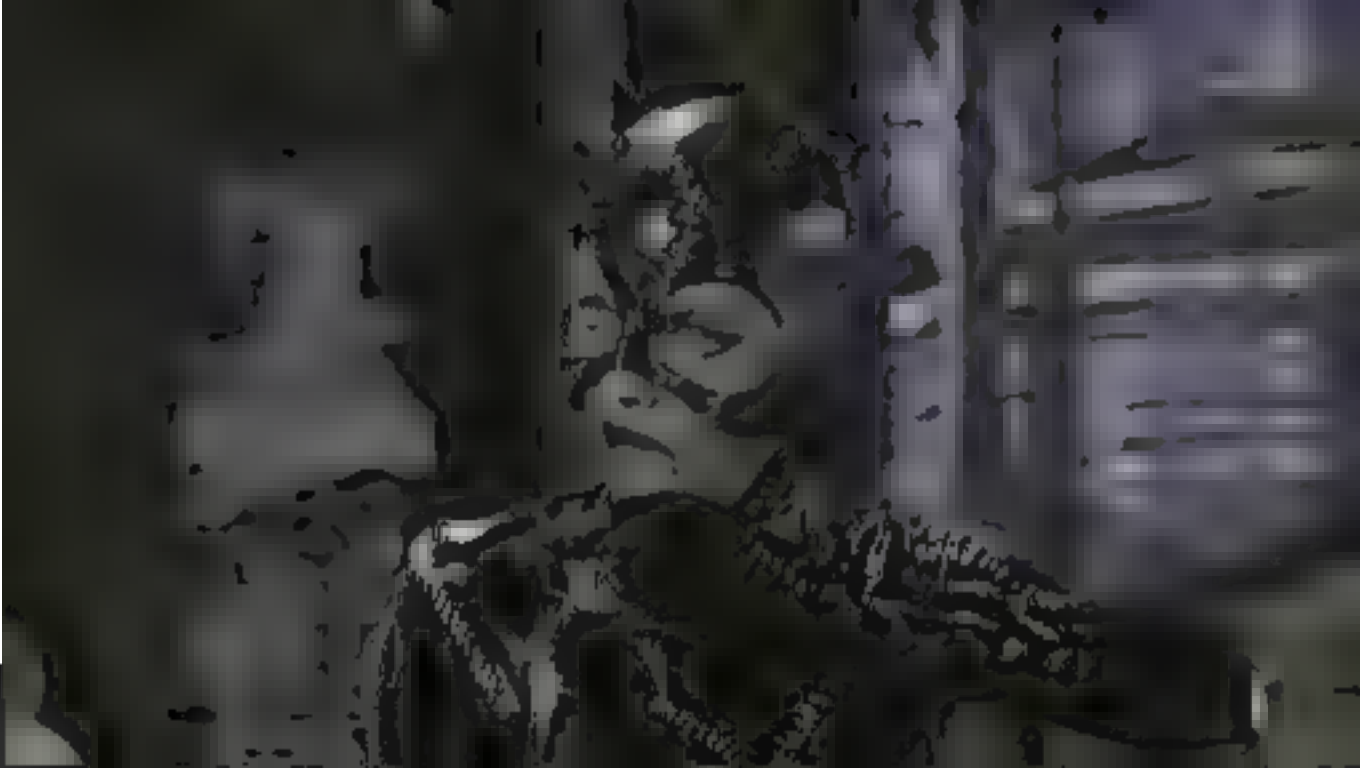




NEW DEAD HEAD

AMC

















**ВСЕГДА
не верьте
тому что
кажется,
верьте
ТОЛЬКО
доказательствам.**



Чарльз Диккенс. «Большие надежды» 1861 г.